



HAL
open science

Étude de l'exposition professionnelle au chrome dans une aciérie produisant des aciers inoxydables

Juliette Anselmetti

► **To cite this version:**

Juliette Anselmetti. Étude de l'exposition professionnelle au chrome dans une aciérie produisant des aciers inoxydables . Médecine humaine et pathologie. 2017. dumas-01627713

HAL Id: dumas-01627713

<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01627713v1>

Submitted on 2 Nov 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il n'a pas été réévalué depuis la date de soutenance.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact au SID de Grenoble :
bump-theses@univ-grenoble-alpes.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

<http://www.cfcopies.com/juridique/droit-auteur>

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

**Etude de l'exposition professionnelle au chrome
dans une aciérie produisant des aciers inoxydables**

THESE

PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT EN MEDECINE

DIPLÔME D'ETAT

SPECIALITE MEDECINE DU TRAVAIL

JULIETTE ANSELMETTI

[Données à caractère personnel]

THESE SOUTENUE PUBLIQUEMENT A LA FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE*

Le 23 octobre 2017

DEVANT LE JURY COMPOSE DE :

Président du jury : Professeur Vincent BONNETERRE

Membres : Professeur Anne MAITRE

Professeur Denis MORO-SIBILOT

Docteur Patrick LE TANNO

*La Faculté de Médecine de Grenoble n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les thèses ; ces opinions sont considérées comme propres à leurs auteurs.

UNIVERSITE GRENOBLE ALPES
FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE

Année : 2017

N°

**Etude de l'exposition professionnelle au chrome
dans une aciérie produisant des aciers inoxydables**

THESE
PRESENTEE POUR L'OBTENTION DU DOCTORAT EN MEDECINE
DIPLOME D'ETAT
SPECIALITE MEDECINE DU TRAVAIL

JULIETTE ANSELMETTI

[Données à caractère personnel]

THESE SOUTENUE PUBLIQUEMENT A LA FACULTE DE MEDECINE DE GRENOBLE*

Le 23 octobre 2017

DEVANT LE JURY COMPOSE DE

Président du jury : Professeur Vincent BONNETERRE

Membres : Professeur Anne MAITRE

Professeur Denis MORO-SIBILOT

Docteur Patrick LE TANNO

*La Faculté de Médecine de Grenoble n'entend donner aucune approbation ni improbation aux opinions émises dans les thèses ; ces opinions sont considérées comme propres à leurs auteurs.

Doyen de la Faculté : M. le Pr. Jean Paul ROMANET

Année 2016-2017

ENSEIGNANTS A L'UFR DE MEDECINE

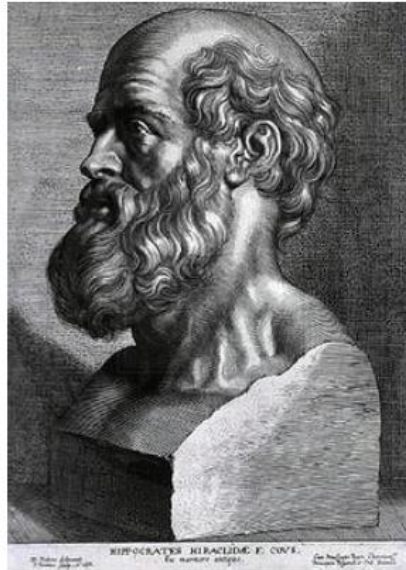
CORPS	NOM-PRENOM	Discipline universitaire
PU-PH	ALBALADEJO Pierre	Anesthésiologie réanimation
PU-PH	APEL Florent	Ophthalmologie
PU-PH	ARVIEUX-BARTHELEMY Catherine	Chirurgie générale
PU-PH	BALOSSO Jacques	Radiothérapie
PU-PH	BARONE-ROCHETTE Gilles	Cardiologie
PU-PH	BARRET Luc	Médecine légale et droit de la santé
PU-PH	BAYAT Sam	Physiologie
PU-PH	BENHAMOU Pierre Yves	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	BERGER François	Biologie cellulaire
MCU-PH	BIDART-COUTTON Marie	Biologie cellulaire
MCU-PH	BOISSET Sandrine	Agents infectieux
PU-PH	BONAZ Bruno	Gastro-entérologie, hépatologie, addictologie
PU-PH	BONNETERRE Vincent	Médecine et santé au travail
PU-PH	BOREL Anne-Laure	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	BOSSON Jean-Luc	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	BOTTARI Serge	Biologie cellulaire
PU-PH	BOUGEROL Thierry	Psychiatrie d'adultes
PU-PH	BOUILLET Laurence	Médecine interne
PU-PH	BOUZAT Pierre	Réanimation
PU-PH	BRAMBILLA Christian	Pneumologie
MCU-PH	BRENIER-PINCHART Marie Pierre	Parasitologie et mycologie
PU-PH	BRICAULT Ivan	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	BRICHON Pierre-Yves	Chirurgie thoracique et cardio- vasculaire
MCU-PH	BRIOT Raphaël	Thérapeutique, médecine d'urgence
MCU-PH	BROUILLET Sophie	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
PU-PH	CAHN Jean-Yves	Hématologie
MCU-PH	CALLANAN-WILSON Mary	Hématologie, transfusion
PU-PH	CARPENTIER Françoise	Thérapeutique, médecine d'urgence
PU-PH	CARPENTIER Patrick	Chirurgie vasculaire, médecine vasculaire
PU-PH	CESBRON Jean-Yves	Immunologie
PU-PH	CHABARDES Stephan	Neurochirurgie
PU-PH	CHABRE Olivier	Endocrinologie, diabète et maladies métaboliques
PU-PH	CHAFFANJON Philippe	Anatomie

PU-PH	CHARLES Julie	Dermatologie
PU-PH	CHAVANON Olivier	Chirurgie thoracique et cardio- vasculaire
PU-PH	CHIQUET Christophe	Ophthalmologie
PU-PH	CINQUIN Philippe	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	COHEN Olivier	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	COUTURIER Pascal	Gériatrie et biologie du vieillissement
PU-PH	CRACOWSKI Jean-Luc	Pharmacologie fondamentale, pharmacologie clinique
PU-PH	CURE Hervé	Oncologie
PU-PH	DEBILLON Thierry	Pédiatrie
PU-PH	DECAENS Thomas	Gastro-entérologie, Hépatologie
PU-PH	DEMATTEIS Maurice	Addictologie
MCU-PH	DERANSART Colin	Physiologie
PU-PH	DESCOTES Jean-Luc	Urologie
MCU-PH	DETANTE Olivier	Neurologie
MCU-PH	DIETERICH Klaus	Génétique et procréation
MCU-PH	DOUTRELEAU Stéphane	Physiologie
MCU-PH	DUMESTRE-PERARD Chantal	Immunologie
PU-PH	EPAULARD Olivier	Maladies Infectieuses et Tropicales
PU-PH	ESTEVE François	Biophysique et médecine nucléaire
MCU-PH	EYSSERIC Hélène	Médecine légale et droit de la santé
PU-PH	FAGRET Daniel	Biophysique et médecine nucléaire
PU-PH	FAUCHERON Jean-Luc	Chirurgie générale
MCU-PH	FAURE Julien	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	FERRETTI Gilbert	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	FEUERSTEIN Claude	Physiologie
PU-PH	FONTAINE Éric	Nutrition
PU-PH	FRANCOIS Patrice	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
MCU-MG	GABOREAU Yoann	Médecine Générale
PU-PH	GARBAN Frédéric	Hématologie, transfusion
PU-PH	GAUDIN Philippe	Rhumatologie
PU-PH	GAVAZZI Gaétan	Gériatrie et biologie du vieillissement
PU-PH	GAY Emmanuel	Neurochirurgie
MCU-PH	GILLOIS Pierre	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
MCU-PH	GRAND Sylvie	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	GRIFFET Jacques	Chirurgie infantile
PU-PH	GUEBRE-EGZIABHER Fitsum	Néphrologie
MCU-PH	GUZUN Rita	Endocrinologie, diabétologie, nutrition, éducation thérapeutique
PU-PH	HAINAUT Pierre	Biochimie, biologie moléculaire
PU-PH	HENNEBICQ Sylviane	Génétique et procréation
PU-PH	HOFFMANN Pascale	Gynécologie obstétrique
PU-PH	HOMMEL Marc	Neurologie
PU-MG	IMBERT Patrick	Médecine Générale
PU-PH	JOUK Pierre-Simon	Génétique
PU-PH	JUVIN Robert	Rhumatologie

PU-PH	KAHANE Philippe	Physiologie
PU-PH	KRACK Paul	Neurologie
PU-PH	KRAINIK Alexandre	Radiologie et imagerie médicale
PU-PH	LABARERE José	Epidémiologie ; Eco. de la Santé
MCU-PH	LANDELLE Caroline	Bactériologie - virologie
MCU-PH	LAPORTE François	Biochimie et biologie moléculaire
MCU-PH	LARDY Bernard	Biochimie et biologie moléculaire
MCU-PH	LARRAT Sylvie	Bactériologie, virologie
MCU - PH	LE GOUËLLEC Audrey	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	LECCIA Marie-Thérèse	Dermato-vénérologie
PU-PH	LEROUX Dominique	Génétique
PU-PH	LEROY Vincent	Gastro-entérologie, hépatologie, addictologie
PU-PH	LEVY Patrick	Physiologie
MCU-PH	LONG Jean-Alexandre	Urologie
PU-PH	MAGNE Jean-Luc	Chirurgie vasculaire
MCU-PH	MAIGNAN Maxime	Thérapeutique, médecine d'urgence
PU-PH	MAITRE Anne	Médecine et santé au travail
MCU-PH	MALLARET Marie-Reine	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
MCU-PH	MARLU Raphaël	Hématologie, transfusion
MCU-PH	MAUBON Danièle	Parasitologie et mycologie
PU-PH	MAURIN Max	Bactériologie - virologie
MCU-PH	MC LEER Anne	Cytologie et histologie
PU-PH	MERLOZ Philippe	Chirurgie orthopédique et traumatologie
PU-PH	MORAND Patrice	Bactériologie - virologie
PU-PH	MOREAU-GAUDRY Alexandre	Biostatistiques, informatique médicale et technologies de communication
PU-PH	MORO Elena	Neurologie
PU-PH	MORO-SIBILOT Denis	Pneumologie
PU-PH	MOUSSEAU Mireille	Cancérologie
PU-PH	MOUTET François	Chirurgie plastique, reconstructrice et esthétique ; brûlologie
MCU-PH	PACLET Marie-Hélène	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	PALOMBI Olivier	Anatomie
PU-PH	PARK Sophie	Hémato - transfusion
PU-PH	PASSAGGIA Jean-Guy	Anatomie
PU-PH	PAYEN DE LA GARANDERIE Jean-François	Anesthésiologie réanimation
MCU-PH	PAYSANT François	Médecine légale et droit de la santé
MCU-PH	PELLETIER Laurent	Biologie cellulaire
PU-PH	PELLOUX Hervé	Parasitologie et mycologie
PU-PH	PEPIN Jean-Louis	Physiologie
PU-PH	PERENNOU Dominique	Médecine physique et de réadaptation
PU-PH	PERNOD Gilles	Médecine vasculaire
PU-PH	PIOLAT Christian	Chirurgie infantile
PU-PH	PISON Christophe	Pneumologie
PU-PH	PLANTAZ Dominique	Pédiatrie
PU-PH	POIGNARD Pascal	Virologie

PU-PH	POLACK Benoît	Hématologie
PU-PH	POLOSAN Mircea	Psychiatrie d'adultes
PU-PH	PONS Jean-Claude	Gynécologie obstétrique
PU-PH	RAMBEAUD Jacques	Urologie
PU-PH	RAY Pierre	Biologie et médecine du développement et de la reproduction
PU-PH	REYT Émile	Oto-rhino-laryngologie
PU-PH	RIGHINI Christian	Oto-rhino-laryngologie
PU-PH	ROMANET Jean Paul	Ophthalmologie
PU-PH	ROSTAING Lionel	Néphrologie
MCU-PH	ROUSTIT Matthieu	Pharmacologie fondamentale, pharmaco clinique, addictologie
MCU-PH	ROUX-BUISSON Nathalie	Biochimie, toxicologie et pharmacologie
MCU-PH	RUBIO Amandine	Pédiatrie
PU-PH	SARAGAGLIA Dominique	Chirurgie orthopédique et traumatologie
MCU-PH	SATRE Véronique	Génétique
PU-PH	SAUDOU Frédéric	Biologie Cellulaire
PU-PH	SCHMERBER Sébastien	Oto-rhino-laryngologie
PU-PH	SCHWEBEL-CANALI Carole	Réanimation médicale
PU-PH	SCOLAN Virginie	Médecine légale et droit de la santé
MCU-PH	SEIGNEURIN Arnaud	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	STAHL Jean-Paul	Maladies infectieuses, maladies tropicales
PU-PH	STANKE Françoise	Pharmacologie fondamentale
MCU-PH	STASIA Marie-José	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	STURM Nathalie	Anatomie et cytologie pathologiques
PU-PH	TAMISIER Renaud	Physiologie
PU-PH	TERZI Nicolas	Réanimation
MCU-PH	TOFFART Anne-Claire	Pneumologie
PU-PH	TONETTI Jérôme	Chirurgie orthopédique et traumatologie
PU-PH	TOUSSAINT Bertrand	Biochimie et biologie moléculaire
PU-PH	VANZETTO Gérald	Cardiologie
PU-PH	VUILLEZ Jean-Philippe	Biophysique et médecine nucléaire
PU-PH	WEIL Georges	Epidémiologie, économie de la santé et prévention
PU-PH	ZAOUI Philippe	Néphrologie
PU-PH	ZARSKI Jean-Pierre	Gastro-entérologie, hépatologie, addictologie

PU-PH : Professeur des Universités et Praticiens Hospitaliers
MCU-PH : Maître de Conférences des Universités et Praticiens Hospitaliers
PU-MG : Professeur des Universités de Médecine Générale
MCU-MG : Maître de Conférences des Universités de Médecine Générale



SERMENT D'HIPPOCRATE

En présence des Maîtres de cette Faculté, de mes chers condisciples et devant l'effigie d'HIPPOCRATE,

Je promets et je jure d'être fidèle aux lois de l'honneur et de la probité dans l'exercice de la Médecine.

Je donnerais mes soins gratuitement à l'indigent et n'exigerais jamais un salaire au dessus de mon travail. Je ne participerai à aucun partage clandestin d'honoraires.

Admis dans l'intimité des maisons, mes yeux n'y verront pas ce qui s'y passe ; ma langue taira les secrets qui me seront confiés et mon état ne servira pas à corrompre les mœurs, ni à favoriser le crime.

Je ne permettrai pas que des considérations de religion, de nation, de race, de parti ou de classe sociale viennent s'interposer entre mon devoir et mon patient.

Je garderai le respect absolu de la vie humaine.

Même sous la menace, je n'admettrai pas de faire usage de mes connaissances médicales contre les lois de l'humanité.

Respectueux et reconnaissant envers mes Maîtres, je rendrai à leurs enfants l'instruction que j'ai reçue de leurs pères.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

REMERCIEMENTS

Je remercie ma directrice de thèse, le Pr Anne MAITRE, pour son accompagnement sur ce travail, pour sa disponibilité, pour ses compétences et conseils avisés, et pour avoir donné à ce travail toute sa qualité.

Je remercie le Dr Patrick LE TANNO avec qui l'aventure a commencé petit à petit, au cours des consultations du service de rééducation cardiaque, alors que je n'étais qu'une jeune interne. Puis tout s'est emballé et ce projet de thèse est né. Au fil de longues discussions animées, enflammées, au téléphone ou dans la voiture sur le trajet d'Ugine, nous avons construit les grandes lignes de cette thèse et avons tenu bon. Il faut dire qu'à deux comme nous, gare à celui qui se met dans nos pattes ! Je te remercie pour tout ce que tu m'as transmis et cela ne s'arrête pas à une histoire de chrome, bien au contraire. Ce que tu m'as surtout et avant tout appris, ce sont les valeurs de métier de médecin du travail. Tu m'as enseigné l'art de la médecine du travail. Je me suis passionnée pour la spécialité de par l'enthousiasme, le dynamisme et la spontanéité que tu mets dans ton exercice. Travailler en collaboration avec toi a été un réel plaisir et une superbe expérience. Je continue à imaginer qu'il puisse y avoir une suite à cette belle coopération, qui sait ? Merci aussi d'avoir été là tout au long de mon internat, de m'avoir épaulée et soutenue dans les moments difficiles. Tu resteras toujours mon maître et j'ai une admiration immense pour toi. Et puis tu es aussi un véritable ami aux grandes qualités humaines. Merci pour tout !

Un grand merci à toute l'équipe du service de santé d'Ugine : Alice, Albane, Nicole, Jean-François et Aurélie. J'ai tellement aimé travailler à vos côtés. Je vous remercie de m'avoir fait confiance et d'avoir autant donné dans cette étude. Sans vous il n'y aurait rien eu et ce travail est notre travail. Nous avons vécu ensemble l'expérience du travail réel, celui fait de multiples imprévus, rebondissements et c'est grâce à un travail d'équipe que l'on a réussi à ne pas perdre le cap. J'ai mesuré grâce à vous l'importance d'avoir une équipe soudée, avec qui partager les difficultés du métier, les dilemmes moraux, pour trouver ensemble les solutions et débloquer les situations. J'ai beaucoup appris et grandi grâce à tous vos savoirs et aux discussions passionnantes et pleine de vie que nous avons eu autour du café. Je n'oublierai pour sûr jamais mon passage dans votre service et j'espère qu'un jour nous aurons l'occasion de travailler à nouveau ensemble. Qui sait où l'avenir nous mènera...peut-être que je retrouverai un jour la trace de ce petit village gaulois !

Je remercie le Dr Renaud PERSOONS et le Dr Damien BARBEAU pour leur aide précieuse sur ce travail.

A Franck, merci pour ta patience. Tu auras finalement tenu deux ans à me supporter ! Merci aussi pour ta bonne humeur, tu as été mon anti-stress depuis le début et j'ai toujours beaucoup apprécié mes heures de statistiques où je te voyais dompter ta bête humaine : ton ordinateur !

Merci au Pr Vincent Bonnetterre d'avoir accepté d'être président de mon jury de thèse.

Merci au Pr Moro-Sibilot pour sa présence en tant que membre de mon jury.

Merci au Dr Malika JALBERT et à toute son équipe : Céline, Sophie, Kelly, Valérie, Sabine, Chérazade et Sarah. Merci pour ces derniers mois passés ensemble et pour tout ce que je continue à apprendre à vos côtés.

A toute l'équipe du service de la MTPH du CHU : Christine, Chantal, Lynda, Julie, Marjorie, Virginie et bien sûr à mes deux acolytes, Vanessa et Anissa, pour le beau travail accompli et votre fraîcheur !

Merci à toutes les autres personnes rencontrées durant mes stages, Nathalie (service de rééducation cardiaque), le Dr COUADE Michelle, Valérie, Sylvain, Cloé (service du BTP). Merci pour vos grandes compétences et les belles relations qui sont nées.

Je remercie également Sylvette Liaudy pour son aide précieuse et sa grande réactivité. Je vais encore avoir besoin de ton aide pour les années à venir !

Merci à mes parents d'avoir toujours été là et de m'avoir donné les meilleures conditions pour étudier. J'espère que vous comprenez aujourd'hui l'activité et le rôle du médecin du travail et que vous êtes fiers de mon choix.

A mon grand-père, Marcel, pour nos grandes discussions sur le chrome qui m'ont permis de mettre mes idées en ordre. Merci aussi pour nos débats toujours très riches et le monde utopique que nous construisons chacun au bout du fil.

A mes grands-parents : Robert, Maryse, à Claude et à ma tante: Anne, pour les beaux moments de partage tous ensemble qui aident à décompresser.

A Odette pour m'avoir bien trimballé dans sa petite mimille durant ma première année de médecine et pour son grand soutien.

A mes amis avec qui j'ai partagé l'externat et l'internat : Rebecca, Aude, Joanna, Jeanne. Merci pour tous les grands moments d'insouciance que nous avons partagés et nos superbes vacances aux 4 coins du monde ! Merci aussi à Vincent et Bastien pour nos bons éclats de rire et nos moments d'hystérie en cardiologie puis en rhumatologie. Vous êtes de sacrés

numéros!

Merci à ma petite Marine. Tu es une belle rencontre et seras sans aucun doute une charmante et performante médecin du travail !

A ma Cloé, tu es une femme magnifique, pleine de de courage et de caractère. Je t'adore !

A mon Benoit. Nous nous sommes construits pour une bonne partie ensemble. Malgré la distance j'ai toujours l'impression quand je te vois que nous ne nous sommes pas quittés. Les moments avec toi sont toujours intenses, toujours très émouvants aussi. Nous passons facilement du rire aux larmes mais c'est aussi cela qui fait que tu es véritablement hors normes et unique au monde !

A tous mes amis de la Savoie : Jojo, Rhum, Nono, JB, Tony, Camille, Mélina, Sylvain... à tous ces moments de folie et de spontanéité que nous partageons et qui font un bien fou.

A ma petite Amandine. Tu sais que j'aurais beaucoup aimé que tu sois la et que tu me manques mais je sais aussi qu'à l'autre bout du monde tu n'as jamais été aussi heureuse. Cela fait la moitié de nos vies partagée et nous nous connaissons mieux que quiconque. Nous avons vécu ensemble énormément de choses et nous nous sommes construites ensemble. Nos vies ont bien avancé depuis mais je ne crois pas que nous ayons beaucoup changé. C'est toujours un plaisir de passer des moments avec toi et tu as les qualités que je n'ai pas qui font que l'on se complète bien. Ton sens du carpe diem et ton aspect décontracté me font beaucoup de bien. A très vite pour un tour en vélo dans nos montagnes, ce coup-ci !

A ma Mathilde. Tu es la plus belle rencontre de ces années de médecine. Tu es toujours pleine de vie et ton énergie est vraiment communicative. Tu es aussi une personne sur qui je peux compter et tu es toujours à l'écoute de l'autre. Je suis très heureuse de t'avoir à mes côtés et notre amitié n'en est qu'à ses débuts. J'ai hâte que nous partagions ensemble les belles choses qui nous attendent !

A toi, Guillaume. Merci pour ton soutien sans faille, ta patience, ton écoute durant mes longues nuits. Tu es mon équilibre. Tu m'as depuis le début conforté dans mon choix de spécialité, spécialité à laquelle sans aucun a priori tu t'es intéressé pour aujourd'hui la défendre mieux que moi ! J'aime ton côté passionné, dans le sport comme dans ton beau métier que je découvre au fil de nos grands débats... Et en te voyant faire, je finis par me demander si une part du remède du mal être des organisations du travail ne serait pas entre les murs de ta classe. Tout ce que tu mets en place pour apprendre à tes petits le sens du collectif, des récompenses collectives en essayant de contrecarrer l'évaluation individuelle, c'est

aussi tout ce qui manque à mes salariés ...Je crois très fort dans le beau duo que l'on forme, qui vit tout à fond, tout en passion. A l'avenir avec toi !

A mon frère Pierrick et à ma sœur Clara que j'aime plus que tout. Les moments passés tous les trois sont spontanés et tellement précieux. Ma Clacla tu restes ma petite sœur même si tu es aujourd'hui plus grande que moi. Tu es extrêmement attachante de par ton côté naturel, ta tolérance et ton ouverture aux autres ainsi que de par ton immense générosité. J'ai très hâte d'être assise à ta place et de t'écouter. Tu feras une excellente médecin au grand cœur. Mon Piiou, il est loin le temps où je te dictais tout et te menais à la baguette. Aujourd'hui tu sais où tu vas et tu imposes le respect avec une grande prestance. Mais je sais aussi voir derrière ton côté mystérieux ta grande sensibilité. Je suis très fière de vous et j'ai beaucoup de chance de vous avoir. Nous sommes un trio uni, rien ne nous séparera jamais et je serai toujours à vos côtés.

Enfin, je dédie ce travail à Denise Perrier, ma grand-mère.

Ma Néné,

Il y a 10 ans, je te murmurais à l'oreille que j'avais choisi la médecine et j'ai espéré que tu m'entendes. Depuis tu ne m'as jamais quitté, tu es toujours là dans les moments difficiles pour me réconforter et dans mes moments de joie pour les partager. Aujourd'hui je donnerai tout ce que j'ai pour t'entendre me murmurer à l'oreille « ma juju... » et pour te voir avec ton sourire lumineux et ta beauté resplendissante au fond de la salle. Je sais que tu seras là et peut-être que je te verrai. Tu me manques tous les jours un peu plus et j'espère que de là où tu es tu es fière de moi. Tu m'as aidé à ne pas me perdre, à me défendre et à ne pas oublier qui je suis dans le monde du travail. Tu es la force incroyable qui vit en moi. Je n'oublierai jamais la femme extraordinaire que tu es.

A ton étoile qui brille dans la nuit comme dans le ciel bleu du jour...

ABBREVIATIONS

ACGIH : American Conference of Governmental Industrial Hygienist	CrO2 : Dioxyde de chrome
ALARA : As Low As Reasonable Achievable	CrPl : Chrome Plasmatique
ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail	CrSg : Chrome Sanguin
AOD : Argon Oxygen Decarburization	CrU : Chrome Urinaire
ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry	CV : Capacité Vitale
BCC : Bloom de Coulée Continue	DECOS: Dutch Expert Committee on Occupational Standards
CC : Coulée Continue	DP: Début de Poste
CCA : Arseniate de Cuivre Chromaté	DSDP: Début de Semaine- Début de Poste
CE : Communauté Européenne	EAF : Electric Arc Furnace
CIRC : Centre International de Recherche sur le Cancer	EBC : Condensat d'Air Exhalé
CLP : Classification, Labelling, Packaging	ECHA: European Chemical Agency
CMR : Cancérogène Mutagène Reprotoxique	ENNS: Étude Nationale Nutrition Santé
Cr : Chrome	EPC: Equipement de Protection Collectif
Cr(T) : Chrome total	EPI: Equipement de Protection Individuel
Cr(III) : Chrome trivalent	ESR : Electro Slag Remelting
Cr(VI) : Chrome hexavalent	FP: Fin de Poste
Cr(VI) soluble : Composés solubles du chrome hexavalent	FPA : Facteur de protection Assigné
Cr(VI) insoluble : Composés insolubles du chrome hexavalent	FSFP : Fin de Semaine-Fin de Poste
	Haps : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
	IBE : Indicateur Biologique d'Exposition
	IC95% : Intervalle de Confiance à 95%
	IDHL : Immediately Dangerous to Life or Health
	INERIS : Institut National de l'Environnement industriel et des Risques

INRS : Institut national de recherche et de sécurité	RADS : Reactive Airways Dysfunction Syn- drome
/ Kg p.c.: / kilogramme de poids corporel	RG : Régime Générale
LQ : Limite de Quantification	RR: Risque relatif
Mep : Métallurgie en Poche	SBEP : Surveillance Biologique des Expositions Professionnelles
MG : Moyenne Géométrique	SCOEL: Scientific Committee on Occupational Exposure Limits
MIG : Soudage Manuel Inerte gaz	SIR : Standardized Incidence Ratio
MMA : Soudage Manuel Metal Arc	SFMT: Société Française Medecine du Travail
m-RR : méta-Risque Relatif	SMR : Stadardized Mortality Ratio
NIOSH : National Institute of Occupational Safe- ty and Health	SUMER : Surveillance Médicale des Expositions aux Risque professionnels
NPF : Nominal Protection Factor	TIG : Soudage Tungsten Inert Gas
NV : No Valid	TS : Trim Station, station de bullage
OMS : Organisation Mondiale de la Santé	TWA : Time Weighted Average
OSHA : Occupational Safety and Health Admin- istration	VEMS : Volume Expiratoire Maximal Seconde
OR : Odd Ratio	VLB : Valeur Limite Biologique
PBPK : Physiologically Based Pharmacokinetic Modeling	VLCT : Valeur Limite Court Terme
PEL : Permissible Exposure Limit	VLEP : Valeur Limite d'Exposition Profession- nelle
PreS : Pré-Shift	VME: Valeur Moyenne d'Exposition
PostS : Post-Shift	VTR : Valeur Toxicologique de Référence
RA : Régime Agricole	
REL: Recommended Exposure Limit	

MOTS CLEFS

Chrome hexavalent

Chrome urinaire

Solubilité

Aérosol

Indicateur biologique d'exposition

Valeur limite biologique

Surveillance biologique des expositions

Aciers inoxydables

TABLE DES MATIERES

I. LE CHROME VI	15
I.1 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES	15
I.2 USAGE ET SOURCES D'EXPOSITION	16
I.2.1 Industries utilisant des composés du Cr(VI)	17
I.2.2 Industries pouvant générer une oxydation du chrome en Cr(VI)	20
I.2.3 Autres applications professionnelles du chrome	22
I.2.4 Exposition extra-professionnelle au chrome	23
I.3 TOXICOLOGIE	26
I.3.1 Métabolisme	26
I.3.2 Effets sur la santé	32
I.3.3 Evaluation des expositions professionnelles et valeurs limites d'exposition professionnelles applicables	46
I.3.4 Niveaux d'expositions professionnelles au chrome retrouvés dans la littérature	56
II. L'ACIERIE ET LES POSTES DE TRAVAIL	60
II.1 DESCRIPTION DE L'ACIERIE ET DU PROCESS	60
II.2 DESCRIPTION DES POSTES DE TRAVAIL ET GEH	74
III. ENONCE DE LA PROBLEMATIQUE	90
IV. ARTICLE	92
V. RECOMMANDATIONS	137
V.1 RECOMMANDATIONS TECHNIQUES	137
V.2 RECOMMANDATIONS POUR LA SURVEILLANCE MEDICALE	141
VI. CONCLUSION	147
VII. BIBLIOGRAPHIE	149
VIII. ANNEXE :	159

I. LE CHROME VI

I.1 CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES [1][2]

Le chrome (Cr) est un métal blanc grisâtre, dur, très résistant à l'usure qui existe pratiquement à tous les niveaux d'oxydation, entre (-II) et (+VI). Les trois valences les plus représentées sont : (0) (métal et alliages), (III) (composés chromiques) et (VI) (chromate CrO_4^{2-} , dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Le chrome existe également dans des états d'oxydation moins stables comme le Cr(II), le Cr(IV) et le Cr(V) [1] [2].

Le chrome est présent naturellement dans l'environnement (environ 0,02% de la croûte terrestre) essentiellement sous forme Cr(III) dans son principal et seul minerai à valeur économique, la chromite, qui contient un mélange d'oxydes métalliques. Seule une petite quantité de Cr(VI) se trouve naturellement dans l'environnement, dans la crocoïte (PbCrO_4) et la lopézite ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). La majeure partie du Cr(VI) présent dans l'environnement résulte de l'activité anthropogénique. Dans cet état d'oxydation, il est relativement stable dans l'air et dans l'eau pure, mais est réduit à l'état trivalent au contact de la matière organique dans le sol, l'eau et par les organismes vivants. La forme métallique pure Cr(0) se produit rarement naturellement, elle est également principalement produite à partir des sources anthropogéniques [1].

Les composés du Cr(VI) et Cr(III) diffèrent de par leur solubilité dans l'eau.

La majorité des composés trivalents sont peu ou non solubles dans l'eau. Certains sont toutefois hydrosolubles comme le sulfate de chrome basique $[\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4]$, mais également l'acétate $[\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, le chlorure hexahydrate ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), les nitrates $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ou le picolinate [1].

Les propriétés physico-chimiques du Cr(VI) dépendent de la forme chimique dans laquelle se trouve l'ion Cr(VI) et en particulier le cation qui lui est associé (Na, K, Ca, Zn...). La solubilité, propriété particulièrement importante pour la toxicité de ces éléments est donc très variable en fonction de l'élément considéré (de très soluble pour l'oxyde de chrome et le

dichromate de sodium, à insoluble pour le chromate de Plomb, de baryum ou de strontium, en passant par des composés à solubilité intermédiaire tels que le chromate et dichromate de potassium, chromate de sodium, chromate de calcium) [1][2][3].

Tableau I: Composés du chrome [4][5]

Composés du Cr(III)	Composés du Cr(VI)
Sulfate de chrome basique $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$	Chromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$
Acétate de chrome $\text{Cr}(\text{OCOH})_3$	Dichromate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Chlorure de chrome CrCl_3	Chromate de baryum BaCrO_4
Hydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$	Chromate de calcium CaCrO_4
Nitrate de chrome $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$	Chlorure de chrome CrCl_6
Oxyde de chrome Cr_2O_3	Trioxyde de chrome CrO_3
Perchlorate de chrome $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$	Chlorure de chromyle CrO_2Cl_2
Phosphate de chrome CrPO_4	Chromate de plomb PbCrO_4
Sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Rouge de chromate, de molybdate et de sulfate de Pb
Chromite $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$	$\text{PbMoO}_4 \cdot \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$
Chromate de nickel NiCrO_4	Chromate de potassium K_2CrO_4
Sulfate de chrome et de potassium $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$	Dichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
	Chromate de sodium Na_2CrO_4
	Dichromate de sodium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
	Chromate de strontium SrCrO_4
	Chromate de zinc ZnCrO_4

I.2 USAGE ET SOURCES D'EXPOSITION

Le minerai chromite est utilisé dans l'industrie métallurgique (métaux ferreux et non-ferreux) (~80%), l'industrie chimique (~10%) et l'industrie réfractaire (~10%). Les minerais à forte teneur en chrome, caractérisés par un rapport Cr/fer élevé, servent généralement à fabriquer

du ferrochrome (alliage Fe-Cr) destiné aux applications métallurgiques, alors que les chromites à forte teneur en fer sont plutôt destinées à la production de ferrochrome de qualité inférieure, ou celle de produits réfractaires et de sables de fonderie [2].

Selon les données de l'enquête SUMER 2003 [6], 108 000 salariés (hors soudeurs et ouvriers du bâtiment manipulant le ciment) seraient exposés aux composés du chrome en France.

I.2.1 Industries utilisant des composés du Cr(VI)

I.2.1.1 Production de chromates

La plupart des produits chimiques à base de Cr(III) ou (VI) sont produits à partir de dichromate de sodium, composé du chrome le plus commun dans l'industrie. Le dichromate est lui-même fabriqué à partir de chromite par traitement pyro-hydro-métallurgique. Un mélange de chromite broyée et de carbonate ou de sulfate de sodium ou de potassium est grillé et le chromate obtenu est solubilisé par attaque chimique. Les oxydes et les sels de chrome produits (chromate et dichromate de potassium, chromate de sodium et chromate de plomb, chromate de calcium et trioxyde de chrome) constituent des substances de base de l'industrie chimique. Ce processus expose à de grandes quantités de Cr(VI) [1].

I.2.1.2 Stabilisation des cuirs (tannage) et bois

Des matériaux tels le cuir et le bois sont stabilisés par les sels de chrome qui assurent également la fixation d'autres composés comme les teintures, les fongicides et insecticides. Les sels de chrome sont largement utilisés comme agents de tannage des cuirs (sulfate de Cr(III) basique) et dans l'industrie textile (mordants pour la teinture de la laine tels que le dichromate de sodium et dichromate d'ammonium). Si ce sont des composés du Cr (III) qui sont utilisés, des composés du Cr(VI) peuvent se former dans le cuir par oxydation des Cr(III), par exemple lors de l'utilisation dans le processus d'un oxydant tel que le permanganate de potassium [1].

Dans le secteur de traitement du bois, le trioxyde de chrome est utilisé dans l'Union Européenne à hauteur de 5 300 tonnes/an [4]. D'autres produits tels que le CCA (Cu-Cr-As ou arséniate de cuivre chromaté) et, dans une moindre mesure, le CCB (Cu, Cr, B) voire le CC (Cr, Cu) sont utilisés comme agents de préservation du bois. Le traitement au CCA consiste à injecter dans le bois une solution aqueuse contenant du cuivre (carbonate, sulfate, ou hydroxyde de cuivre) comme fongicide, de l'arsenic pentavalent (acide arsénique ou arséniate de sodium) comme insecticide et du Cr(VI) (bichromate de sodium ou de potassium) comme agent de fixation des matières actives, ce qui rend la formulation plus résistante à la lixiviation. Lors du processus d'imprégnation, le caractère réducteur de la cellulose réduit le Cr(VI) en Cr(III). Cette réduction est cependant fortement dépendante de la température et de l'humidité. Lorsque le bois est encore humide, la quantité de chrome sous forme (VI) pourrait atteindre 20%. Des dispositions réglementaires limitent l'utilisation du CCA.

1.2.1.3 Industrie des colorants

Les colorants (pigments, teintures) à base de chrome comprennent deux catégories: ceux qui restent sous forme Cr(VI) et ceux qui sont réduits en Cr(III). Dans les colorants au Cr(VI), les principaux cations liés à l'anion chromate sont le plomb, le strontium, le baryum et le zinc. Lors de la production de ces pigments chromates (chromate de Pb, sulfochromate de Pb, chromate de zinc...) le chrome est donc présent sous forme Cr(VI), de même que dans les produits finis, sous une forme pratiquement insoluble. Les colorants à base d'oxyde Cr(III) sont utilisés en produit de beauté, savon, poudre à laver et peintures [1][2].

Les pigments à base de chrome ont de nombreuses applications et entrent dans la composition de multiples produits industriels, cosmétiques, artisanaux... Le chromate de plomb (jaune) est utilisé dans les peintures et les colorants des plastiques; le dichromate de potassium (orange) est utilisé dans les émaux pour les céramiques; le chromate de strontium et de zinc (jaune) sont retrouvés dans les peintures anticorrosives dans l'industrie aéronautique, dans les vernis et les peintures pour artistes; l'oxyde de chrome (III) (vert émeraude) est utilisé dans les

cosmétiques, les savons, les plastiques et les peintures; l'oxyde de chrome titane, les chromates de baryum et de strontium (jaune) sont utilisés pour leur résistance au feu dans la fabrication des feux d'artifice [2][4]. En France, le sulfochromate de plomb est utilisé à hauteur de 1291 tonnes/an pour la fabrication de colorants et de pigments (peinture, vernis, encres d'impression sur plastique) pour des utilisations en extérieurs (automobile, matériels TP, machinisme agricole, bardage, signalisation routière, aéronautique et spatial). Le rouge de chromate et de molybdène est utilisé en France à hauteur de 500 tonnes/an dont 400 tonnes/an pour la fabrication de colorants et de pigments [4].

1.2.1.4 Chromage électrolytique

Dans le chromage électrolytique et le traitement de surface, la pièce métallique à recouvrir de chrome est placée comme électrode dans une solution d'acide chromique additionnée d'un acide (généralement acide sulfurique) qui catalyse la réaction de déposition de chrome [1].

On distingue le chromage décoratif du chromage dur par une épaisseur de chrome moins importante. Dans le chromage épais (épaisseur 2,5 à 500 μm), le revêtement de chrome apporte une excellente résistance à l'usure, aux frottements, à la corrosion, une grande dureté de surface et des propriétés anti-adhérentes. Le courant appliqué est plus important et la T° du bain plus élevée, ce qui engendre un brouillard d'acide chromique plus important que lors du chromage mince à visée décorative (épaisseur 0,3 à 0,8 μm) qui ne semble pas entraîner d'exposition excessive au chrome [1].

Les domaines d'application du chromage dur sont nombreux: l'aéronautique et le spatial (trains d'atterrissage, vérins, pièces de moteurs ...), l'automobile (pièces de moteurs et de système de freinage...), l'outillage et la forge, les équipements industriels (pales de turbines, vannes, matériels d'exploitation minière et pétrolière, presse, rouleaux et cylindres pour l'industrie papetière), l'industrie agro-alimentaire, le bâtiment (tôles pour bâtiments industriels), l'industrie électrique et électronique (panneaux solaires), composants électroniques et l'industrie du plastique (moules et outils d'extrusion) [4].

En 2003, en France, 1 800 tonnes de trioxyde de chrome ont été utilisées dont 650 tonnes pour le chromage dur et décoratif [4].

1.2.1.5 Industries du ciment

Dans le ciment, le chrome, habituellement sous forme Cr(VI), est présent en tant que composant endogène (roche volcanique) et peut-être dans une certaine mesure suite à la lixiviation et à l'abrasion des revêtements réfractaires du four lors du traitement des ciments. La directive 2003/53 (et le règlement n°552/2009) prévoit que le ciment et les préparations contenant du ciment ne peuvent être utilisés ou mis sur le marché s'ils contiennent, lorsqu'ils sont hydratés, plus de 0,0002% de Cr(VI) soluble du poids sec total du ciment, dans le cadre d'activités pour lesquelles il existe une possibilité de contact avec la peau [1].

1.2.2 Industries pouvant générer une oxydation du chrome en Cr(VI)

1.2.2.1 Production d'acier [1][2]

Le secteur de la sidérurgie, c'est à dire la métallurgie du fer, représente 90% de l'usage de chrome. Le chrome entre dans la composition de différents types d'aciers: aciers alliés, aciers spéciaux, alliages réfractaires et superalliages [4]. L'industrie de production de l'acier inoxydable est le plus gros consommateur de chrome (80%) [4].

Le ferrochrome est utilisé pour la production d'acier, essentiellement de l'acier inoxydable ainsi que pour la production électrolytique du chrome métal. Dans les aciers faiblement alliés, l'ajout de chrome améliore la dureté; dans les alliages au Nickel, au Cobalt, les superalliages, il leur confère une résistance aux conditions corrosives et une stabilité thermique particulièrement importante [2].

Les aciers inoxydables, qui font partis des aciers fortement alliés, sont définis par la norme européenne EN10088 comme des alliages à base de fer, contenant un minimum de 10,5% de chrome (certains contiennent plus de 30%) et un maximum de 1,2% de carbone. Ils peuvent

contenir du nickel à hauteur maximale de 38% ou d'autres éléments d'alliages tels que du molybdène (0%-8%), manganèse (0%-11%), silicium ou cuivre (0-3% chacun). Du titane ou du niobium peuvent être présents en tant que stabilisateurs. Les « aciers inoxydables » sont appelés ainsi en raison de leur résistance à la corrosion dans des circonstances où le fer et l'acier inoxydable seraient attaqués [1]. Cette résistance, dans laquelle le chrome joue un rôle essentiel, résulte de la formation d'une très fine couche de protection d'oxyde de chrome Cr₂O₃ qui se forme naturellement en surface, appelé film passif, qui empêche une oxydation ultérieure. L'augmentation de la teneur en chrome élève fortement la formation et la stabilité du film passif. Le chrome augmente également la résistance aux températures extrêmes et la dureté de l'alliage. Les aciers inoxydables sont classés en 5 catégories [2].

Tableau II: Les 5 catégories d'aciers inoxydables [2]

Catégorie d'aciers inoxydables	Alliage	Teneur en Cr
Martensitiques	Fe-Cr-C-(Ni-Mo)	11,5-18%
Féritiques	Fe-Cr-(Mo)	10,5-30%
Austéniques	Fe-Cr-Ni-(Mo)	16-28% *
Austéno-féritiques ou aciers Duplex	Fe-Cr-Ni(Mo)-N	21-26%
Aciers à durcissement par précipitation	Fe-Cr-Ni-(Mo-Al-Cu-Nb)-N	15-17%

**contiennent également 3,5-32% de nickel*

Ces aciers ont de nombreuses applications dans la fabrication d'outils, les secteurs de la construction, de l'automobile, agro-alimentaire, médico-chirurgical... [4].

Le recyclage du chrome, dont le taux est estimé à 40%, s'effectue par fusion directe des scraps d'aciers alliés et de superalliages [1].

La production d'acier inoxydable engendre la formation de poussières et fumées contenant notamment des oxydes métalliques et d'autres composés métalliques, dans lesquelles le chrome se trouve essentiellement à l'état trivalent mais également dans certains cas sous forme de Cr(VI) [1].

1.2.2.2 La chaudronnerie

Dans les alliages avec d'autres métaux (Ni, Co, Fe) et les aciers inoxydables, le chrome est sous forme métallique Cr(0). Bien que le Cr(0) soit stable en conditions ambiantes normales, des T° élevées (soudage) ou le contact avec des agents chimiques corrosifs entraînent la formation de Cr(III) et Cr(VI). Les soudeurs constituent un groupe très large de travailleurs potentiellement exposés au chrome. La composition des fumées générées par le soudage et leur quantité sont fonction de nombreux facteurs, mais le principal est la nature de l'électrode (du flux et/ou de l'enrobage) et du métal d'apport (et donc implicitement le procédé de soudage) responsable de 90% des émissions. Le métal de base intervient dans une proportion moindre [2].

1.2.3 Autres applications professionnelles du chrome

Les propriétés réfractaires du chrome et de la chromite sont mises à profit dans l'industrie des matériaux réfractaires et les fonderies [1]. Les matériaux réfractaires sont les briques et blocs en magnésie de chrome, les granulés chromifères ou contenant de la chromite. Ils sont utilisés pour l'habillage intérieur des chaudières, fours fonctionnant à haute température et dans les hauts-fourneaux [4]. Les sables à chromite sont utilisés en fonderies pour la fabrication des moules [1][2]. Le chrome est également utilisé pour ses propriétés réfractaires dans une variété de matériaux dont le verre.

Les composés du chrome servent en outre de catalyseurs, le dichromate de potassium est un oxydant puissant utilisé pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire afin d'éliminer toute trace organique, le CrO₂ est utilisé pour la fabrication de bandes magnétiques, le dioxychlorure de Cr (Cl₂CrO₂) est un composé liquide volatil utilisé dans divers procédés de synthèse...[2].

Les composés du chrome sont donc ubiquitaires et se rencontrent dans de nombreux matériaux manipulés lors d'activités professionnelles. Si lors du tannage l'exposition est

essentiellement au Cr(III) et lors du chromage au Cr(VI) soluble, la plupart des expositions professionnelles combinent dérivés du Cr(III) et dérivés du Cr(VI).

I.2.4 Exposition extra-professionnelle au chrome [1][2][5]

La population générale est exposée au chrome via l'alimentation ou les suppléments alimentaires, l'eau potable et l'inhalation de l'air ambiant contenant du chrome [1].

I.2.4.1 Exposition au chrome via l'air respiré

Le chrome est émis dans l'atmosphère à la fois par des sources naturelles et anthropiques. A l'échelle régionale, les émissions atmosphériques naturelles (par remise en suspension de matière érodée) représentent environ 30-40 % des émissions totales [4]. Les départements ayant les émissions de chrome les plus importantes, sont le Nord, les Vosges, l'Aisne, la Seine-Maritime, les Yvelines, la Loire-Atlantique, la Saône-et-Loire, l'Isère, les Bouches-du-Rhône, la Charente et la Gironde [4]. En 2012, les émissions atmosphériques de chrome en France tous secteurs confondus (industriels et autres) représentaient 24 tonnes [4]. Les trois principaux secteurs émetteurs étaient en 2012: l'industrie manufacturière (51 % des émissions), le secteur résidentiel/ tertiaire (28 %) et la transformation de l'énergie (12 %) [4]. Dans le secteur de l'industrie manufacturière, les émissions de chrome dans l'atmosphère sont issues principalement de la production des métaux ferreux (48 % des émissions du secteur de l'industrie manufacturière en 2012) en particulier des aciéries électriques et des fonderies de fonte, et des minéraux non métalliques et matériaux de construction (18 % des émissions du secteur en 2012) en particulier du fait de certaines installations de production de verre [4]. La forte baisse observée depuis 1990 dans ce secteur (-97 %, soit une diminution de 355 tonnes) s'explique principalement par la mise en place dans les aciéries électriques de dépoussiéreurs plus efficaces et plus nombreux [4].

Dans les zones reculées, la concentration atmosphérique du chrome total (Cr(T)) va de 0,005 à 2,6 ng/m³; elle est généralement inférieure à 10 ng/m³ en milieu rural, et comprise entre 10 et 30 ng/m³ en milieu urbain. Des concentrations plus élevées (> 500 ng/m³) peuvent être mesurées au voisinage de sources anthropogéniques de chrome [1]. En 1996, à Hinkley en Californie, la pollution des nappes phréatiques par du Cr(VI) a donné lieu à un procès retentissant, popularisé par le film Erin Brockovich (1999). Le chrome provenait des rejets d'une installation de distribution de gaz naturel, le métal étant utilisé comme inhibiteur de corrosion dans les tours de réfrigération du compresseur. La pollution s'est étendue de 1965 à 1987. Plus de 600 personnes ont été indemnisées pour des pathologies variées (cancers du sein, utérus, maladie de Hodgkin ou de Crohn, asthmes, fausses couches, éruptions...) en l'absence d'évaluation médicale et toxicologique objective.

1.2.4.2 Exposition au chrome via l'alimentation et l'eau de boisson

La concentration dans l'eau de boisson est typiquement comprise entre 0,2 et 35 µg/l (généralement <5µg/l), celle dans les produits alimentaires frais varie de moins de 10 à 1300 µg/kg. C'est sur les concentrations du chrome dans l'air ambiant (<0,01-0,03µg/m³) et dans l'eau du robinet (<2µg/l) que l'OMS s'est basée pour estimer l'apport journalier de chrome par l'air inhalé (<0,2-0,6µg) et par l'eau du robinet (<4µg) [1]. La teneur en chrome des aliments varie dans d'importantes proportions. Les denrées alimentaires mises en conserve dans des boîtes non laquées et d'autres aliments préparés (aliments acides tels que les jus de fruit, le chocolat, fruits de mer, la bière..) peuvent présenter des teneurs en chrome sensiblement plus élevées que les aliments frais. La migration du chrome à partir d'objets en acier inoxydable est minime et elle ne se produit qu'à l'état Cr(III) [1]. La consommation prolongée et excessive de « compléments alimentaires » enrichis en chrome (0,2 à 1mg par capsule sous forme de nicotinate ou picolinate) a entraîné plusieurs cas d'insuffisance rénale sévère imposant l'hémodialyse [5].

Dans l'étude ENNS [7], les facteurs retrouvés associés au chrome urinaire dans la population française métropolitaine étaient l'âge (à partir de 55 ans), la consommation de coquillages et crustacés et la consommation de bière ou de cidre.

1.2.4.3 Exposition au chrome via le relargage à partir des vêtements portés

Le port de vêtements en cuir, de ceinture, de chaussures, de gants ou encore de prothèse en cuir (cuir tanné au chrome) peut engendrer une exposition au chrome [1].

1.2.4.4 Exposition au chrome via la fumée de cigarette

La fumée de tabac contient du Cr(VI) et l'air intérieur pollué par la fumée de cigarettes peut contenir des concentrations de chrome dix à 400 fois supérieures aux concentrations mesurées à l'extérieur [8]. Cependant on ne retrouve pas dans la littérature de concentrations en Cr(VI) rapportées dans la fumée de cigarette ou de niveau d'exposition au Cr(VI) chez les fumeurs. De plus les états d'oxydation du chrome retrouvés dans la fumée de cigarette ne sont pas clairement décrits. Les fumeurs ne présentent pas de concentrations urinaires de chrome supérieures à celles des non-fumeurs [9]. Il est donc difficile d'évaluer la contribution de la fumée de cigarette à l'exposition générale au Cr(VI) de la population générale.

1.2.4.5 Evaluation du risque sanitaire

Le risque sanitaire encouru par une population exposée au Cr(VI) peut être calculé en comparant les doses d'exposition de cette population, estimées à partir d'un scénario d'exposition, avec une valeur toxicologique de référence (VTR). En France, l'ANSES n'a pas créé de VTR mais, dans le cadre d'une évaluation des risques sanitaires, a retenu les valeurs suivantes pour une exposition par voie orale [10]

- pour les effets non cancérogènes (effets à seuil) : 1 µg/kg p.c./j
- pour les effets cancérogènes (effets sans seuil) : 0,5 (mg/kg p.c./j)⁻¹

L'ANSES (2012) a évalué le risque lié à un dépassement des valeurs seuils dans l'eau de boisson (50 µg/L) et conclu que pour protéger la santé de la population, la concentration maximale en Cr(VI) dans l'eau potable devrait être de l'ordre de 6 µg/L [10].

I.3 TOXICOLOGIE

I.3.1 Métabolisme

Les propriétés toxico-cinétiques sont liées à l'état de valence de l'atome de chrome et à la nature du ligand, qui conditionnent en premier lieu la solubilité [3].

Tableau III: Solubilité des composés du Cr(VI) [3]

Composés du Cr(VI)	Solubilité (g/100 g d'eau)
trioxyde de chrome	169 à 20°C
chromate de zinc	3,08 à 20°C
chromate de baryum	0,00026 à 20°C
dichromate de potassium	15,1 à 25°C
chromate de potassium	65 à 25°C
dichromate de sodium	187 à 25°C
chromate de sodium	87,6 à 25°C
chromate d'ammonium	37 à 25°C
chromate de calcium	13,2 à 20°C
chromate de strontium	0,106 à 20°C
chromate de plomb	0,000017 à 20°C

I.3.1.1 Absorption

Les dérivés inorganiques du Cr(III) sont, de façon générale, quelle que soit la voie d'exposition, plus faiblement absorbés que les dérivés du Cr(VI) [1].

I.3.1.1.1 Absorption pulmonaire

En cas d'exposition professionnelle, l'absorption se fait de façon prédominante par inhalation et éventuellement par voie cutanée [3].

De nombreux facteurs influencent l'absorption du chrome inhalé parmi lesquels la taille des particules, l'état d'oxydation, la solubilité dans les milieux biologiques, l'activité des

macrophages alvéolaire et l'interaction avec des biomolécules faisant suite à leur dépôt dans les poumons [1].

Après inhalation de Cr(III), l'absorption et la clairance muco-ciliaire sont estimées de 5 à 30% alors qu'en cas d'inhalation de composés Cr(VI) (<5µm) 53 à 85% sont absorbés ou remontent dans le pharynx par clairance muco-ciliaire, le reste persistant dans les poumons [1]. Le Cr(VI) est mieux absorbé que le Cr(III) en particulier grâce à sa meilleure pénétration à travers les membranes biologiques [3]. L'absorption des composés Cr(III) est considérée comme faible mais se produit, étant donné que chez des travailleurs exposés au Cr(III) une augmentation du taux urinaire de chrome peut être observée surtout en cas d'exposition au Cr(III) soluble (par exemple chez les tanneurs) [1].

L'absorption des composés hydrosolubles du Cr(VI) est plus rapide et importante que celle des composés peu solubles, une accumulation pulmonaire de ces derniers composés se produisant lors d'une exposition répétée avec comme conséquence une « exposition endogène » prolongée [1].

Dans le tractus respiratoire, le Cr(VI) est en partie réduit en Cr (III) par le surfactant, les macrophages alvéolaires et les cellules du parenchyme pulmonaire périphérique et de l'arbre bronchique, ce qui limite son absorption [1].

1.3.1.1.2 Absorption gastro-intestinale

L'absorption gastro-intestinale du chrome est limitée et de façon générale les composés du Cr(VI) sont mieux absorbés que les composés du Cr(III) [1].

Il a été estimé que moins de 0,5 à 3% du Cr(III) inorganique ingéré est absorbé, alors que des taux de 2 à 5% ont été rapportés pour le Cr(VI) [1][3]. La possibilité d'une intoxication systémique liée à l'ingestion de dérivés solubles du Cr(III) indique que ce type de composés peut tout de même être absorbé. Le type de ligand lié au Cr(III) a également une influence majeure sur sa biodisponibilité; la formation de complexes organiques tels les complexes

acétate, citrate, nicotinate, picolinate génère des composés mieux absorbés que les composés Cr(III) inorganiques [1].

Les chromates sont instables en milieu acide et une grande partie du Cr(VI) ingérée est réduite en Cr(III) dans le tractus digestif (salive, liquide gastrique). Cette réduction limite l'absorption du Cr(VI) par voie orale [3]. L'absorption du Cr(VI) serait plus faible lorsqu'il est ingéré dans de l'eau que si il est ingéré avec du jus d'orange, qui acide, réduit le Cr(VI) en Cr(III) [3]. Cette voie d'absorption peut être considérée comme marginale dans un contexte d'exposition professionnelle (le Cr(VI) ingéré dans ce contexte provient essentiellement du mécanisme d'élimination par l'ascenseur muco-ciliaire) [3].

1.3.1.1.3 Absorption cutanée

Une toxicité systémique est observée en cas d'exposition cutanée aux composés solubles du Cr(VI), essentiellement l'acide chromique, indiquant une absorption cutanée significative de ce type de composés [1]. L'absorption cutanée du chrome, en particulier sur peau lésée, a été mise en évidence chez l'homme et l'animal par des mesures dans les urines ou dans le sang [3]. Ce passage transcutané est particulièrement mis en évidence pour le Cr(VI) qui présente une meilleure pénétration cutanée que le Cr(III), ce dernier ne semblant pas être absorbé de façon significative par la peau intacte [1][3].

Le SCOEL en 2004 [11] rapportait que l'absorption cutanée de composés solubles du Cr(VI) était de l'ordre de 4 % de la dose appliquée par contact cutané direct avec une solution aqueuse. La mention « peau » accompagnant la recommandation de l'ANSES relative à la limite d'exposition professionnelle du Cr(VI) [12] indique la possibilité d'une pénétration cutanée importante.

1.3.1.2 Transformation. Distribution

1.3.1.2.1 Transformation [1]

Alors que le Cr(III) ne traverse la membrane cellulaire que de façon très limitée par simple diffusion passive ou phagocytose, le Cr(VI) pénètre facilement la cellule. Au PH

physiologique, le Cr(VI) existe en tant qu'oxyanion (CrO_4^{2-}) dont la structure ressemble aux anions sulfate et phosphate ($\text{SO}_4^{2-}/\text{HPO}_4^{2-}$), et son transport à travers les membranes s'effectue par l'intermédiaire du système de transport actif non spécifique de ces anions. Le Cr(VI) est instable dans la cellule et est réduit par différents systèmes d'oxydoréduction (agents réducteurs : acide ascorbique, glutathion, cystéine, nicotinamide, adénine dinucléotide phosphate...) en Cr(V) et Cr(IV), intermédiaires réactionnels, et finalement en Cr(III). Le Cr(III) est alors incapable de retraverser la membrane cellulaire et il s'accumule dans la cellule où il forme facilement des complexes stables avec les macromolécules. Cette réduction se produit probablement dans tous les tissus, mais le tractus gastro-intestinal a probablement la capacité de réduction la plus importante, puis par ordre d'importance viennent le foie, les reins, les érythrocytes, le plasma [1]. Dans le tractus respiratoire, le Cr(VI) est réduit dans le liquide péri-ciliaire recouvrant l'épithélium, les macrophages alvéolaires et les cellules de l'arbre bronchique et du parenchyme pulmonaire [13].

1.3.1.2.2 Distribution

Une fois absorbé, le parcours du chrome dans l'organisme dépend de son état d'oxydation. Dans le sang, le Cr(III) est transporté dans le plasma (pour 90% lié aux protéines plasmatiques telles que la transferrine, la B-globuline, l'albumine, les α_1 - et α_2 -globulines) alors que le Cr(VI) pénètre les globules rouges où il est réduit en Cr(III), celui s'accumulant alors dans le globule rouge où il est séquestré pendant toute la durée de vie du globule rouge (120 jours environ). Une réduction du Cr(VI) dans le plasma limite toutefois sa pénétration dans les érythrocytes. Ainsi, une fois le Cr(VI) dans le sang, il y a donc compétition entre la réduction du Cr(VI) en Cr(III) dans le plasma et la pénétration du Cr(VI) dans les érythrocytes [2].

Des études de distribution chez l'animal après exposition par voie inhalée aux fumées de soudage et instillation intratrachéale de chromate de sodium, mais aussi après exposition cutanée, ont montré une répartition assez ubiquitaire du chrome dans l'organisme [3]. Les

examens et autopsies effectués chez des travailleurs exposés au chrome (majoritairement à la forme VI) ont révélé des taux de chrome dans les différents tissus et organes (foie, cerveau, poumons, cœur, nodules lymphatiques, moelle osseuse, muscles, glandes surrénales...) supérieurs à ceux observés chez des personnes non exposées professionnellement [3]. La concentration pulmonaire en Cr(VI) augmente avec l'âge ainsi qu'en fonction d'autres facteurs comme les habitudes tabagiques [3].

Un passage transplacentaire et dans le lait maternel a été mis en évidence chez des femmes professionnellement exposées (mesure du chrome dans le cordon ombilical, le placenta et le lait) ainsi que chez le fœtus après avortement, par rapport à des femmes non exposées [3]. Un passage mère enfant du chrome est probable, à minima par le lait, au vu des mesures effectuées dans le lait de femmes américaines [3].

1.3.1.2.3 Elimination

Lors d'exposition par inhalation, l'excrétion des composés du Cr(VI) se fait principalement par les urines (>80%) et en minorité par les fèces. Que ce soit dans les urines ou les fèces, l'excrétion se fait essentiellement sous forme Cr(III) (complexes entre le Cr(III) et des protéines de faibles poids moléculaire) du fait de la réduction importante du Cr(VI) dans l'organisme. En cas d'exposition orale, une grande proportion de chrome peut être retrouvée dans les fèces lié au fait que le Cr(VI), réduit en Cr(III) n'est pas absorbé [1][3].

La demi-vie plasmatique est généralement brève (heures), alors que l'élimination des tissus est plus lente (demi-vie de plusieurs jours) [1]. Le suivi d'une intoxication par ingestion d'une gorgée de $K_2Cr_2O_7$ (environ 3g) a permis d'estimer les demi-vies dans le plasma et dans les globules rouges à, respectivement, 190 heures et 440 heures, avec une première demi-vie dans le plasma de 5,6 heures [1]. Des études de cinétique détaillées, menées chez des sujets exposés aux fumées émises lors du soudage de l'acier inoxydable, suggéraient l'existence de trois compartiments ayant des demi-vies, respectivement de sept heures, 15 à 30 jours et trois à cinq ans [14]. Le rapport de l'ACGIH 2004 [15] mentionne le fait que la clairance du

chrome est plus élevée chez des travailleurs exposés de façon chronique, par rapport à celle de travailleurs exposés de façon ponctuelle ou nouvellement embauchés.

1.3.1.2.4 Rétention. Accumulation

Des concentrations de chrome dans les poumons plus élevées que dans la population générale peuvent être mesurées encore de nombreuses années après l'arrêt de l'exposition professionnelle, essentiellement en cas d'exposition aux composés insolubles [1]. Il a été décrit des concentrations de chrome dans les poumons toujours élevées 23 ans après la fin de l'exposition [16]. Le suivi d'un travailleur préposé à la découpe d'acier inoxydable par torche au plasma ayant été exposé aux fumées et poussières de chrome, a rapporté une demi-vie de plus de trois ans dans le sérum et d'environ 10 ans dans les urines [2].

Le potentiel cumulatif du chrome dans l'organisme n'est pas clairement établi. L'existence d'un compartiment dépôt (poumons), à partir duquel l'absorption systémique et l'élimination du chrome s'effectueraient lentement, peut expliquer que les sujets écartés de l'exposition après plusieurs mois peuvent garder un taux de chrome urinaire supérieur aux valeurs généralement observées dans des populations non professionnellement exposées [1].

Cependant dans un modèle PBPK développé pour le rat et pour l'homme qui modélise les différentes étapes de la cinétique du Cr(III) et (VI), une accumulation dans les os du Cr(VI) est décrite, ainsi que de chrome dans les tissus du foie, de la rate et du rein. Ce modèle suggère que la bio-accessibilité pour les processus d'absorption des ions chromium est le facteur le plus important de la toxicité liée à ces ions [12]. L'OSHA, en 2006 [17], estimait que le foie pouvait séquestrer le chrome jusqu'à 12 mois et que la demi-vie d'élimination du chrome des cellules pulmonaires était de 616 jours.

1.3.1.2.5 Conclusion sur le métabolisme du Cr(VI) après inhalation

Suite à une exposition au chrome par inhalation, la répartition des particules dans l'arbre respiratoire va dépendre de la taille des particules. L'absorption du chrome sera conditionnée par son degré d'oxydation et sa solubilité dans l'eau, le Cr(VI) étant le seul à pouvoir pénétrer

les membranes cellulaires et les composés hydrosolubles étant mieux absorbés que les composés insolubles. Essentiellement tout le Cr(VI) absorbé, non réduit et non séquestré dans le tractus respiratoire arrive dans le sang où il y a compétition entre la réduction en Cr(III) par le plasma et pénétration sous forme de Cr(VI) dans les érythrocytes. Une fois dans les globules rouges, le Cr(VI) y reste séquestré sous forme de Cr(III). Le Cr(III) se trouve lui dans le plasma lié à la transferrine. La distribution du chrome dans les tissus serait ubiquitaire avec une affinité relativement importante pour le système reticulo-endothélial: foie, rate, moelle osseuse. L'élimination du chrome se fait principalement par les urines sous la forme Cr(III), les composés solubles étant éliminés plus rapidement que les composés insolubles, ceci probablement du fait d'une plus grande rétention pulmonaire de ces derniers.

I.3.2 Effets sur la santé

Tableau IV: Tableau des maladies professionnelles

Numéro du tableau	Intitulé
RG 10, RA 34	Ulcérations et dermites provoquées par l'acide chromique, les chromates et bichromates alcalins, le chromate de zinc et le sulfate de chrome
RG 10bis	Affections respiratoires provoquées par l'acide chromique, les chromates et bichromates alcalins
RG 10 TER	Affections cancéreuses causées par l'acide chromique et les chromates et bichromates alcalins ou alcalino-terreux ainsi que par le chromate de zinc

I.3.2.1 Facteurs régissant la toxicité

Les facteurs principaux régissant la toxicité des composés du chrome sont l'état d'oxydation et la solubilité du composé [1]. Par exemple, l'inhalation de trioxyde de chrome, très soluble, entraîne des dommages sur la muqueuse nasale et des perforations de la cloison nasale alors que des formes moins solubles voire insolubles ont plutôt des effets sur la partie inférieure de l'arbre bronchique [12].

Il est admis que le Cr(0) est relativement inerte et peu toxique. Le Cr(III) est communément considéré comme élément trace essentiel ayant un rôle dans le métabolisme du glucose, des protéines et des lipides. Son rôle n'est toutefois pas clairement caractérisé et son caractère essentiel ne fait pas l'objet d'un consensus [1]. Les composés du Cr(VI) sont de puissants oxydants et donc potentiellement irritants et corrosifs et ont également une toxicité systémique plus importante que les composés du Cr(III) (administré à des quantités et des solubilités comparables) [1][3].

Les mécanismes de toxicité sont encore incertains. Ils auraient pour base la meilleure biodisponibilité du Cr(VI) par rapport au Cr(III), la capacité de pénétration intracellulaire du Cr(VI) à la différence du Cr(III) ainsi que le fort potentiel d'oxydo-réduction du Cr(VI) à l'origine de sa réduction intracellulaire. En réalité, le Cr(VI) lui-même n'a qu'une activité biologique réduite et ne réagit pas avec les macromolécules et l'ADN; en revanche, le Cr(III) se lie aux macromolécules et à l'ADN. La réduction du Cr(VI) serait essentiellement attribuable à l'ascorbate et aux thiols tels que le glutathion et la cystéine et aurait un but de détoxification de l'organisme lorsqu'elle survient au niveau extracellulaire ou intracellulaire mais à distance des sites cibles. Mais lorsqu'elle se produit dans la cellule et particulièrement à proximité du noyau, il s'agirait d'un processus toxique et/ou cancérigène, ceci du fait des intermédiaires instables et des formes réactionnelles de l'oxygène générés lors de cette réduction [1].

1.3.2.2 Toxicité aigue

La toxicité du Cr(VI) est essentiellement liée à ses propriétés corrosives et irritantes, et le tableau clinique développé est fonction de la voie d'exposition [1]. La plupart des données d'expositions aigues chez l'homme sont issues d'expositions accidentelles et concernent des composés solubles du Cr (VI) [3].

1.3.2.2.1 Intoxication par inhalation

L'inhalation de concentrations élevées de vapeurs d'acide chromique peut engendrer une irritation intense des voies respiratoires supérieures et inférieures avec toux, dyspnée, douleur thoracique, du fait du caractère irritant voire corrosif du Cr(VI) [1]. Une étude chez des travailleurs (activité de chromage) rapporte que des ulcérations et des perforations des cloisons nasales sont observées chez 2/3 des sujets à des pics de $20 \mu\text{g CrO}_3/\text{m}^3$ [18]. Des observations semblables ont pu être faites chez des travailleurs produisant des chromates [19]. Une exposition aiguë au Cr(VI) pourrait aussi déclencher une crise d'asthme chez une personne sensibilisée [2].

1.3.2.2.2 Intoxication par ingestion

L'ingestion de sels de Cr(VI) provoque une inflammation massive du tube digestif suivie d'une nécrose s'étendant de la bouche au jéjunum. L'intoxication se traduit par des vomissements et de la diarrhée qui peuvent être hémorragiques, entraînant un état de choc. Des cas d'hémolyse, d'œdème pulmonaire, de nécrose hépatique et de nécrose tubulaire rénale ont été rapportés et pouvant conduire au décès (survenant généralement pour des doses ingérées de l'ordre de 1g de bichromate de potassium, soit environ 350mg de chrome) [1].

1.3.2.2.3 Intoxication par contact cutané

Une atteinte systémique aiguë peut survenir suite à une brûlure engendrée par un contact cutané avec de l'acide chromique. La corrosivité des solutions de CrO_3 est due au pouvoir oxydant du Cr(VI) mais également à leur pH très bas. Des brûlures mixtes, chimiques et thermiques se produisent lors d'éclaboussures de solutions à haute T° . Une intoxication systémique après brûlure d'une surface aussi petite que 1% de la surface corporelle est rapportée; une issue fatale serait susceptible de se produire en cas de brûlure de moins de 10% de la surface corporelle [1]. Cependant, un cas rapporté d'un travailleur tombé dans un bain de chromage contenant de l'acide sulfurique, du Cr(VI) et du Cr(III) à 80° a survécu à une brûlure couvrant 60% du corps [1].

1.3.2.3 Toxicité chronique

1.3.2.3.1 Effets cutanés

Les composés du Cr(VI) peuvent provoquer des irritations, des ulcérations cutanées, une sensibilisation et des dermatites allergiques de contact [12].

Les dermatites irritatives ou allergiques à type d'eczéma se manifestent par des éruptions érythémateuses ou vésiculo-papulaires, suintantes, prurigineuses. L'eczéma a tendance à être squameux, se fissurer, se lichénifier et être très persistant. Il est typiquement localisé aux mains et aux pieds [1]. Le mécanisme irritatif est plus fréquent que la sensibilisation. Seuls les sels de Cr(III) et de Cr(VI) sont suffisamment stables pour agir comme des haptènes, former des liaisons covalentes avec des protéines et causer des allergies. Cependant les composés du Cr(VI) sont considérés comme de loin les composés du chrome les plus sensibilisants. Cet eczéma est très fréquent dans le bâtiment (gale du ciment) mais on le retrouve aussi dans le secteur de la métallurgie: chromeurs, soudeurs sur acier inox, fondeurs, ouvriers manipulant des pièces ou de tôles ayant subi une chromatisation ou dans le secteur de l'industrie aéronautique (joints contenant des chromates)[1][2][5].

L'autre type de lésion décrite est l'ulcération (« pigeonneau » ou « trou de chrome ») liée à la causticité de l'acide chromique ou des chromates, il s'agit de réelles brûlures chimiques. Classiquement il s'agit d'une ulcération de 3-4mm, torpide, très peu douloureuse, ronde ou ovale, à fond sanieux, entourée d'un bourrelet de 5-10mm, dur, kératosique. Les pigeonneaux apparaissent généralement à la face dorsale des doigts (principalement sur les régions articulaires et au pourtour des ongles), à la face d'extension des jambes, aux pieds et au visage. Les complications sont d'ordres infectieuses et la guérison est longue [5].

1.3.2.3.2 Irritations des muqueuses

Des atrophies de la muqueuse nasale suivies de saignement de nez, d'ulcérations puis de perforations ont été décrites chez des salariés exposés au Cr(VI) [2][4]. Elles peuvent être une localisation manu-portée par défaut d'hygiène ou résulter de l'exposition aux brouillards

d'acide chromique [4]. Généralement non douloureuse, on les découvre à l'examen clinique. Elles peuvent dans certains cas être associées à de l'anosmie, alors qu'une élévation du seuil d'odeur surviendrait avant le développement de la lésion macroscopique [2]. Des cas de perforations du septum nasal ont été décrits chez des soudeurs exposés à des concentrations faibles de Cr(VI) de l'ordre de $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ [20]. Mais un des facteurs de confusion important dans cette étude était le transfert possible du Cr(VI) en solution des doigts au nez suite à un manque d'hygiène personnelle. Des observations faites chez des travailleurs exposés à de faibles concentrations de chrome pendant plus de 20 ans, dans l'industrie du ferrochrome et de l'acier inoxydable n'ont montré ni augmentation de pathologies nasales (exceptée une légère inflammation de la muqueuse nasale), de cellules nasales micro-nucléées, de plaintes respiratoires, ni perturbation des tests fonctionnels respiratoires [21][22][23]. Le rapport du SCOEL de 2004 [11] rapportait une étude sur une dizaine de volontaires exposés à du trioxyde de chrome. Il était donné un seuil d'effet pour l'irritation nasale à $1,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ en équivalent Cr(VI) ($2,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'acide chromique).

Pour les effets oculaires, la littérature rapporte des effets avec en particulier des conjonctivites chez les personnes exposées chroniquement, des congestions, des larmolements, des cicatrices de la cornée ou des brûlures lors d'expositions accidentelles [12].

1.3.2.3 Affections respiratoires non cancérogènes

Bien que beaucoup plus rares que les manifestations allergiques cutanées, des cas d'asthme ont été signalés chez des travailleurs exposés aux fumées d'acide chromique ou de soudage d'acier inoxydable [2], ainsi que chez des tourneurs sur alliages métalliques contenant du Ni et du Cr, et utilisant des fluides métallurgiques contenant des sels de chrome (avec test de provocation positif au dichromate de potassium) [24].

L'asthme lié aux sels de chrome pourrait être induit par différents mécanismes, non-immunologique et immunologique, ce dernier pouvant être IgE-dépendant ou indépendant. La réaction broncho-spastique peut être retardée et être accompagnée d'une réaction

anaphylactoïde (urticaire, œdème cutané, élévation du taux d'histamine sérique). L'exposition à des concentrations élevées aux sels de chrome pourrait causer un asthme irritatif ou un Reactive Airways Dysfunction Syndrome (RADS) [2].

Chez des travailleurs d'entreprises de chromage électrolytique excréant du chrome à plus de 15µg/g créat, des perturbations des tests spirométriques ont été observés (réduction du VEMS et de la CV) [25][26]. Une étude a montré que des expositions à l'acide chromique inférieures à 2µg/m³ entraînaient une réduction transitoire de la ventilation pulmonaire (VEMS et CVF) [18]. En revanche, les études conduites en Finlande dans une usine moderne de production d'acier inox et d'alliages ferrochrome n'ont détecté aucune altération de la fonction respiratoire chez des travailleurs exposés pendant 20 ans à des concentrations de 5 à 40µg/m³ de chrome total et de 0,5 à 5 µg/m³ de Cr(VI) [22][23].

Des cas de pneumoconiose sont supposés pouvoir être en lien avec une exposition professionnelle prolongée au Cr(VI), mais cela n'a pas toujours été confirmé [5].

1.3.2.3.4 Toxicité rénale [12]

Une élévation de la clairance rénale a été observée en cas d'exposition chronique au chrome lors d'activités telles que le chromage ou le soudage. Chez des travailleurs dans le secteur du chromage, une élévation réversible de l'excrétion des protéines de faible poids moléculaire a également été mise en évidence. Ces résultats n'ont toutefois pas été confirmés dans d'autres études portant sur des sujets professionnellement exposés au Cr(VI) lors du chromage ou du soudage, ni dans le secteur du ferroalliage exposant essentiellement au Cr(III). De même, les études menées dans les usines de production de chromates ou autres composés du chrome ont donné des résultats contradictoires. Les données relatives à une éventuelle toxicité rénale en cas d'exposition chronique ne sont pas claires et ne permettent pas d'identifier une relation dose-réponse [12].

1.3.2.3.5 Effets sur la reproduction [12]

Les quelques études disponibles chez l'homme pour les effets sur la reproduction sont de mauvaise qualité, en particulier en ce qui concerne les données d'exposition. Le DECOS (Dutch Expert Committee on Occupational Safety), sous la direction du Health Council of the Netherlands, rapportait en 2001 une diminution de la qualité du sperme chez des travailleurs, mais les éventuels facteurs confondants (autres produits chimiques, habitudes tabagiques...) ne sont pas rapportés [27]. Depuis, des études sur cohortes de travailleurs semblent confirmer une relation entre exposition au Cr(VI) et modifications des critères de qualité du sperme; cependant ces études souffrent de biais méthodologiques (prise en compte des facteurs de confusion) et n'apportent pas de données d'exposition [12]. Le Health Council of the Netherlands a recommandé de classer les composés du Cr(VI) en catégorie 3 pour la fertilité (substances suscitant des préoccupations pour la fertilité) et en catégorie 2 pour le développement (substance à considérer comme causant une toxicité pour le développement chez l'homme) [27]. Le SCOEL et le NIOSH concluent que les études épidémiologistes ne permettent pas de conclure sur un risque pour la reproduction lié à l'exposition professionnelle au chrome [11][28]. Le trioxyde de chrome est classé reprotoxique de catégorie 2 par l'union européenne (UE), le chromate de sodium et le dichromate de sodium et potassium sont classés reprotoxiques de catégorie 1B (règlement européen CLP).

Chez l'animal, les résultats des études diffèrent selon la voie d'exposition. Il n'est pas observé d'effet sur la fertilité de l'animal après exposition par inhalation au Cr(VI) alors que des études par exposition orale ont mis en évidence une diminution de la fertilité chez la souris (diminution du nombre d'implantation et de fœtus viable) à des doses élevées d'exposition [2]. Aucune étude animale sur le développement suite à des expositions après inhalation n'est retrouvée dans la littérature alors que des effets sur le développement ont été mis en évidence à la suite d'administration orale de Cr(VI) [2].

I.3.2.3.6 Cancérogénicité

Tableau V: Classification des effets cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques du Cr(VI)

Classification européenne	Composés du Cr(VI) (à l'exception des composés spécifiés dans l'annexe 1 de la Directive 67/548/CEE (cf tableau VI)): Trioxyde de chrome (VI) :	C1B, M1B, NC* C1A, M1B, R2
CIRC	Chrome VI et composés	Groupe 1 « cancérogène certain pour l'homme »
ACGIH (2007)	Water-soluble and insoluble Cr VI compounds	A1 «Confirmed Human carcinogen»

*NC: Non Classé

Tableau VI: Effets cancérogènes, mutagènes et reprotoxiques du chrome métal et de ses composés: classification de l'annexe 1 de la Directive 67/548/CEE

Composés	Classification CMR
Trioxyde de chrome	C1A, M1B, R2
Chromate de zinc	C1A, NC, NC
Chromate de baryum	NC, NC, NC
Dichromate de potassium	C1B, M1B, R1B
Dichromate de sodium	C1B, M1B, R1B
Chromate de sodium	C1B, M1B, R1B
Chromate d'ammonium	NC, NC, NC
Chromate de calcium	C1B, NC, NC
Chromate de strontium	C1B, NC, NC
Chromate de plomb	C1B, NC, R1A

- Mécanismes génotoxiques

Une littérature abondante couvre l'activité génotoxique, mutagène et cancérigène des composés du chrome, et les mécanismes cancérigènes ont fait l'objet de nombreuses revues.

Les principales conclusions des études *in vitro* et *in vivo* sont les suivantes [1][12][29]:

*le Cr(0) n'est ni génotoxique, ni cancérigène [1].

*le potentiel cancérigène des composés du Cr(III) est très faible [1].

Quoique bien plus actifs que les composés du Cr(VI) avec des acides nucléiques purifiés, ils n'induisent pas d'effets génotoxiques dans la majorité des études utilisant des cellules intactes. Le Cr(III) est probablement l'espèce ultime se liant à l'ADN dans la cellule, mais son incapacité à pénétrer la cellule la protégerait [1]. Les études expérimentales avec les composés du Cr(III) sont généralement négatives bien que des dommages dans l'ADN de lymphocytes périphériques de travailleurs de tanneries exposés au Cr(III) aient été rapportés [30].

*le Cr (VI) est clairement cancérigène et exerce une activité génotoxique et mutagène *in vivo* et *in vitro* [1][12][29].

Au pH physiologique, le Cr(VI) est présent sous la forme d'un anion-oxyde avec deux charges négatives qui ressemblent aux ions sulfates et phosphates; ainsi il pénètre à l'intérieur des cellules par les systèmes de transport de ces anions, conduisant à une accumulation intracellulaire. Cependant, les chromates ne réagissent pas directement avec l'ADN et requièrent un processus d'activation pour exercer leur activité génotoxique et cancérigène. Une fois à l'intérieur des cellules, le Cr(VI) est réduit en Cr(III) par différents systèmes d'oxydoréduction (agents réducteurs : acide ascorbique, glutathion, cystéine, NADPH...), en passant par les stades intermédiaires Cr(V) et Cr(IV) très réactifs et avec production d'espèces réactives de l'oxygène [12]. Le Cr(VI) réduit en Cr(III) va alors interagir avec les macromolécules par la formation de complexes. Les lésions génotoxiques induites sont multiples: mutations géniques, aberrations chromosomique (...) [1][12][29]. Au niveau

cellulaire, le Cr(III) formé à partir du Cr(VI) réagit aussi avec les autres constituants cellulaires comme les protéines ou les lipides, conduisant à des effets cytotoxiques. Enfin, les espèces réactives de l'oxygène produites peuvent induire une toxicité cellulaire; il semble que ces altérations cellulaires conduisent à l'apoptose de la cellule [12].

- **Cancer du poumon et des sinus**

De nombreuses études épidémiologiques ont mis en évidence un lien entre l'exposition au Cr(VI) (formes solubles ou insolubles) et la survenue de divers cancers. Les composés du Cr(VI) sont classés dans la catégorie 1B des CMR par l'UE, à l'exception du trioxyde de chrome et chromate de zinc classés C1A. Les cancers associés sont le cancer des poumons, bronches ou trachée, le cancer des cavités nasales, et celui des sinus [12].

Pour ce qui est du cancer du poumon, la majorité des études indiquent un excès de risque du cancer du poumon parmi les travailleurs exposés au Cr(VI) et notamment dans le secteur de la production des chromates où le risque est démontré, ainsi que dans le chromage électrolytique où la majorité des études faites sur des travailleurs exposés montrent un excès de risque [1][29]. Lors des opérations de chromage, les travailleurs sont exposés au Cr(VI) soluble, ce qui pourrait néanmoins expliquer le risque cancérigène pulmonaire plus faible que dans l'industrie des chromates moins solubles [1]. Dans les autres secteurs exposants au Cr(VI), le niveau d'exposition est probablement inférieur et les données sur les risques relatifs sont moins convaincantes, même si la plupart sont supérieures à 1,0 [1].

Selon l'International Agency for Research and Cancer (IARC), si des indices suffisants existent concernant la cancérigénicité pulmonaire, l'évidence de l'association entre l'exposition au Cr(VI) et le cancer des sinus nasaux, bien qu'observée dans plusieurs études, est suggestive mais non concluante [31]. Le National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) retient lui un lien causal entre l'exposition au Cr(VI) et le cancer du nez et des sinus nasaux [28].

Plusieurs études épidémiologiques ont évalué le risque de cancer du poumon parmi des soudeurs potentiellement exposés au Cr(VI) lors du soudage de l'acier inoxydable. Dans la plupart des études, la mortalité excessive par cancer du poumon parmi les soudeurs d'acier inoxydable n'était pas plus élevée que celle observée chez les soudeurs d'acier doux, alors que l'exposition au Cr(VI) est plus importante lors du soudage d'acier inoxydable. Une très large étude comprenant 2197 cas de cancer du poumon et 2295 contrôles a objectivé un odds ratio de 1,36 (IC 95%=1,00-1,80) après ajustement pour le tabagisme et l'exposition professionnelle à l'amiante pour les soudeurs, une relation avec la durée d'exposition étant observée pour les soudeurs, qu'ils soient considérés comme étant exposés ou non (soudage acier doux) au chrome [32]. Les fumées de soudage sont classées par le CIRC dans la catégorie 2B des agents cancérigènes, le niveau de preuve étant limité.

Une augmentation de la mortalité par cancer a été rapportée dans une usine de ferrochrome Russe durant les années 1955 à 1969. Des excès de risque significatifs ont été retrouvés pour le cancer du poumon (SMR 660) et de l'œsophage (SMR 200), cependant la taille de la population étudiée, le nombre de cas et les niveaux d'exposition sont inconnus [33]. Dans une autre usine Norvégienne conduite sur 325 personnes employées depuis au moins 1 an entre 1928 et 1960, l'incidence des cancers globale n'était pas augmentée mais on observait un excès de risque non significatif pour le cancer du poumon (SIR=226, p=0,08) [34].

Une étude de mortalité conduite sur une cohorte de travailleurs (4288 hommes et 609 femmes) d'une usine de production d'aciers inoxydables située à Ugine en Savoie, de 1968 à 1992, a répertorié 54 cas de décès par cancer broncho-pulmonaire [35]. La mortalité par cancer du poumon n'était pas significativement élevée (SMR 1,19; IC 95% 0,88-1,55) mais une mortalité globale plus basse qu'attendue (SMR 0,91 ; IC 95% 0,84-0,98) était observée. Une étude cas contrôle nichée dans la cohorte, basée sur 54 cas et 162 contrôles, et prenant en compte le tabagisme (à partir des données disponibles) n'a pas rapporté d'excès de cancer pulmonaire chez les travailleurs plus particulièrement exposés au Cr et/ou Ni (OR 1,18 ; IC 95% 0,62-2,25), contrairement à ceux exposés aux hydrocarbures aromatiques polycycliques

(HAPs) (OR 1,95 ; IC 95% 1,03-3,72) et à la silice (OR 2,47 ; IC 95% 1,28-4,77). L'étude de la mortalité par atelier n'a pas montré d'excès de cancer broncho-pulmonaire mais les effectifs par ateliers sont faibles et des OR élevés ont été observés dans les ateliers tels que aciérie, forge et fonderie respectivement de 2,03; 2,18 et 1,77. Il faut tout de même noter que les niveaux d'expositions ont été estimés de façon approximative à partir d'une matrice emploi-exposition, aucune mesure n'ayant été réalisée durant la période de l'étude. Les informations concernant le tabagisme étaient également partielles et incomplètes, le tabagisme n'était par exemple pas associé à une augmentation du risque de cancer broncho-pulmonaire chez les salariés exposés à l'amiante, bien que cette association soit bien connue.

Une étude de cohorte finlandaise [36] menée de 1967 à 2004 a suivi plus de 8000 travailleurs (dont 80% d'hommes) d'une usine de production de ferrochrome et acier inoxydable pendant 24 ans en moyenne. Les niveaux d'exposition au Cr(VI) mesurés dans l'aciérie étaient en moyenne de $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, le niveau le plus élevé ($6,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ayant été mesuré au niveau du four à arc lors de la manipulation du métal fondu. La mortalité globale par cancer était équivalente à celle de la population locale et aucun sur-risque de cancer du poumon ou des sinus nasaux n'a été observé dans l'aciérie. Les facteurs confondants tels que le tabac n'ont pas été pris en compte. Une seconde étude [21] a étudié la survenue de symptômes nasaux et le potentiel effet génotoxique au niveau des cavités nasales (présence de cellules nasales micro nucléées) lié à l'exposition aux différentes formes de chrome, toujours dans cette même usine. L'étude a porté sur 48 de ces travailleurs exposés au Cr(VI) ou Cr(III) (dont 29 travailleurs de l'aciérie exposés au Cr(VI)) et 39 salariés de l'atelier laminage à froid considérés comme très faiblement exposés au chrome (population de référence). Tous étaient des non-fumeurs. Aucune différence n'a été observée entre ces deux populations (exposés versus référents) en ce qui concerne le nombre de pathologie ou symptômes nasaux (ulcérations chroniques, perforations septales, tumeurs nasales...), la clairance muco-ciliaire de la cavité nasale et les résultats des tests génotoxiques (cellules nasales micro nucléées). Par contre l'examen par rhinoscopie antérieur a révélé une légère inflammation de la muqueuse nasale et une

augmentation des sécrétions chez les travailleurs exposés au Cr(III) et/ou Cr(VI) en comparaison avec les salariés de l'atelier laminage à froid. Les travailleurs exposés au Cr(VI) présentaient plus souvent un œdème de l'épithélium.

- **Relation dose-effet pour le cancer du poumon [12]**

Différents modèles de calculs d'excès de risque ont été élaborés afin d'extrapoler les risques de cancer pulmonaire aux faibles doses d'exposition qui sortent du domaine d'observation des données. Bien qu'il n'y ait pas de consensus quant au mode d'action cancérigène précis du Cr(VI), un modèle sans seuil linéaire est généralement utilisé par défaut. L'existence d'un seuil d'effet a été discutée pour le cancer pulmonaire chez l'homme (effets aux faibles doses d'expositions); ce seuil est défendu par l'industrie du chrome, les équipes institutionnelles étant plutôt en faveur de l'absence de seuil.

Le SCOEL [11], en se basant sur une méta-analyse regroupant dix études épidémiologiques sur des travailleurs exposés à différents composés du Cr(VI), a effectué des calculs d'excès de risque à partir d'un modèle linéaire sans seuil qui ont donné les risques de cancer suivants: 5 à 28 cas de cancers pulmonaires supplémentaires dans une population de 1000 travailleurs pour une exposition professionnelle à $50\mu\text{g Cr(VI)/m}^3$, un à six cas pour une exposition professionnelle à $10\mu\text{g/m}^3$ et 0,1 à 0,6 cas en cas d'exposition à $1\mu\text{g/m}^3$.

D'autres institutions se sont essentiellement basées sur les données de deux cohortes de travailleurs du secteur de la production de chromates (cohorte de Baltimore, Maryland et de Painesville, Ohio) considérées comme les plus informatives en termes de données d'exposition de qualité. Se basant sur les données de ces deux cohortes, le NIOSH a estimé que l'excès de risque de mortalité par cancer du poumon après une exposition de 45 ans (8h/j, 40h/semaine) était de six pour 1000 travailleurs exposés à $1\mu\text{g Cr(VI)/m}^3$ et un par 1000 travailleurs exposés à $0,2\mu\text{g/m}^3$ [28]. Se basant sur la cohorte de Baltimore et prenant comme point de départ une concentration de $1\mu\text{g Cr(VI)/m}^3$ associé à un risque de 10 cas de cancer

supplémentaires pour 1000 travailleurs, l'ANSES a abouti à l'estimation suivante: $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $0,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des excès de risque individuels de 10^{-3} et 10^{-4} respectivement [12].

Il est important de préciser que ces excès de risque de mortalité ne tiennent pas compte des poly-expositions, ce qui est pourtant le cas dans beaucoup de secteurs d'activité. Dans les aciéries on retrouve d'autres cancérrogènes pulmonaires tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques, la silice cristalline, les fibres céramiques réfractaire.... Les effets potentiels cumulatifs voire potentialisant de ces toxiques sur le risque de cancer pulmonaire ne sont pas connus à l'heure actuelle. Des modèles de calcul d'excès de risque individuel dans le cadre d'étude d'impact sanitaire sont proposés pour les expositions aux mélanges de nature chimique d'origine environnementale [37].

- **Effet cancérrogène et solubilité des composés Cr(VI)**

En résumé, la toxicité du Cr(VI) est due à la fois à son fort potentiel d'oxydoréduction et à sa biodisponibilité. Cette toxicité est modulée par la solubilité du composé du Cr(VI), en particulier au niveau du site d'action. Les composés solubles ont une meilleure pénétration des barrières physiologiques, en particulier au niveau des muqueuses, favorisant ainsi une répartition systémique du Cr(VI) en comparaison avec les composés moins solubles ou insolubles qui ont eux une action plutôt de type local.

Concernant les effets cancérrogènes du Cr(VI) au niveau du tractus respiratoire, il est actuellement difficile de différencier le potentiel cancérrogène des composés solubles de ceux insolubles, bien qu'une hypothèse puisse être formulée quant à un risque cancérrogène pulmonaire moindre pour les composés solubles que pour les composés insolubles du Cr(VI), ces derniers étant moins bien absorbés et éliminés et ayant de surcroit une rémanence plus longue au niveau du site d'action. En effet, si les données épidémiologiques permettent difficilement d'établir des relations quantitatives solides pour les effets en fonction de la solubilité des composés, les expérimentations animales semblent indiquer que les composés solubles et insolubles ont un potentiel cancérrogène [12].

- **Autres cancers**

Pour les localisations autres que le tractus respiratoire (cavité buccale, œsophage, estomac, foie, rein ou toute autre localisation), le CIRC avait conclu en 1990 qu'il n'y avait pas de preuve assez convaincante. Même si depuis des méta-analyses ont été réalisées pour essayer d'établir des liens entre le Cr(VI) et ces autres localisations, elles ne semblent pas modifier ces conclusions [12].

S'agissant du lien entre risque cancérigène et exposition humaine au Cr(VI) par voie orale, l'OMS estime également qu'il existe une incertitude importante. Une méta-analyse des études ayant investigué le risque de cancer de l'estomac chez les travailleurs exposés professionnellement au Cr(VI) a révélé un méta-risque relatif (m-RR) de 1,27 (IC95% : 1,18-1,38) et un m-RR de 1,41 (IC95% : 1,18-1,69) quand seules les études ayant objectivé un risque accru de cancer du poumon étaient incluses [38].

I.3.3 Evaluation des expositions professionnelles et valeurs limites d'exposition professionnelles applicables

La surveillance biologique des expositions professionnelles (SBEP) et la surveillance de l'exposition externe sont des approches différentes et complémentaires de l'évaluation de l'exposition professionnelle aux agents chimiques et font toutes deux partie intégrante de l'évaluation des risques chimiques.

Lorsqu'il existe une VLEP réglementaire, l'employeur a obligation de faire mesurer par un organisme accrédité les concentrations atmosphériques des agents chimiques dangereux présents dans leurs entreprises (articles R.4412.27 et R.4412-76 du Code du travail).

En France et à ce jour, la seule SBEP qui a un fondement réglementaire est la surveillance de la plombémie des travailleurs exposés au plomb (décret n°2003-1254 du 23/12/2003). Pour les autres toxiques, la SBEP est prescrite par le médecin du travail selon son appréciation et repose sur le décret n°2009-1570 du 15/12/2009 relatif au contrôle du risque sur les lieux de

travail, transposant en droit français les directives européennes 98/34/CE (ACD) et 2004/37/CE (agents cancérigènes et mutagènes).

1.3.3.1 Métrologie atmosphérique

La métrologie atmosphérique est complémentaire à la biométrologie. Elle présente l'intérêt de pouvoir étudier la solubilité et la spéciation des composés du chrome. On peut ainsi séparer les composés d'après leur solubilité (formes solubles et insolubles du chrome) ainsi que d'après leur spéciation (extraction des composés de chrome hexavalent et non hexavalent) [39]. Ces techniques analytiques ont évolué progressivement dans le temps et évoluent encore, afin d'améliorer leur fiabilité, sensibilité et spécificité. Une des difficultés de la métrologie atmosphérique est liée au fait que l'on observe une variabilité spatio-temporelle non négligeable dans les résultats des prélèvements. Celle-ci peut être liée à des différences d'activités, de circulation d'air ou de production (cadence, nuances des produits...), et imposent de multiplier les mesures pour être représentatif de l'exposition moyenne au poste de travail. Il est également possible d'étudier la taille des particules sur lesquelles est absorbé le Cr(VI) en choisissant la fraction (inhalable ou alvéolaire) à prélever.

Un autre intérêt fort de la métrologie atmosphérique est celui de pouvoir identifier des phases d'activités exposantes en réalisant des prélèvements court terme. Ces prélèvements peuvent être réalisés d'emblée afin d'évaluer le risque d'effets aigus locaux (type irritatifs pour le Cr(VI)) résultants de pics d'exposition ou secondairement lorsque des niveaux d'exposition élevés sur 8h ont été mesurés et que l'on cherche à identifier des phases d'activités particulièrement exposantes. Des études d'ergotoxicologie peuvent ainsi être conduites en réalisant des prélèvements séquentiels ciblés sur les différentes activités.

1.3.3.2 Indicateurs biologiques d'exposition

Les avantages de la surveillance biologique sont d'évaluer l'exposition d'un travailleur en intégrant toutes les voies de pénétration de l'agent chimique dans l'organisme (poumon, peau, tube digestif), toutes les sources d'expositions professionnelles et extra-professionnelles, et en

prenant en compte les caractéristiques des expositions (équipements de protection individuelle, débit ventilatoire, température ambiante, effort physique, hygiène...) et les différences interindividuelles (pathologie pulmonaire pouvant augmenter l'absorption, pathologie hépatique et rénale...) [40].

Elle est plus particulièrement pertinente lorsque les substances ont un effet systémique et lorsque d'autres voies que l'inhalation contribuent largement à l'absorption, et/ou lorsque le polluant est cumulatif. Elle n'est par contre pas adaptée quand l'agent chimique concerné a des effets critiques qui sont uniquement locaux, et/ou ont un mécanisme irritatif ou allergique et/ou résultent de pics d'exposition plutôt que de l'exposition moyenne ou cumulée [40].

Les indicateurs biologiques d'exposition correspondent à la substance mère, ou un de ses métabolites, dosés dans un milieu biologique, dont la variation est associée à une exposition à l'agent visé par l'IBE. Des indicateurs biologiques d'effets précoces et réversibles s'ajoutent à cette définition dans la mesure où ils peuvent être spécifiquement corrélés à l'exposition professionnelle.

1.3.3.2.1 Les marqueurs d'effet

- Marqueurs de néphrotoxicité

Une altération rénale en association avec une exposition au Cr(VI) a été suggérée dans plusieurs études réalisées en milieu professionnel de terrain [41][42], mais les mécanismes de cette toxicité ne sont pas clairement établis. Il n'existe donc pas à l'heure actuelle de marqueur d'effet qui puisse être préconisé dans la surveillance de l'exposition au Cr [3].

- Marqueurs de génotoxicité

Certaines études de terrain et de laboratoire rapportent la formation d'adduits du Cr(VI) et de ses produits de réaction à l'ADN, notamment sur le site N8 de la guanine [43][44]. D'autres études ont étudié les marqueurs biologiques de stress oxydants chez des travailleurs exposés au chrome [45][46]. Cependant les difficultés techniques liées à leur détection, ainsi que

l'absence de référentiels pour les interpréter rendent ces biomarqueurs d'exposition peu exploitables [3].

1.3.3.2.2 Les marqueurs d'exposition

- Cr intra-érythrocytaire

Il est le seul à être spécifique de l'exposition au Cr(VI) et reflète l'exposition au Cr(VI) durant la vie des globules rouges (trois mois). Cependant, l'absence de données suffisantes en population générale ou en milieu professionnel ne permet pas de mettre en œuvre la construction de valeur de référence et de valeur limite pour cet indicateur biologique [3][47]. Aucune étude n'est retrouvée en milieu professionnel reliant les concentrations de cet IBE avec de potentiels effets sanitaires du Cr(VI), ni même avec des concentrations atmosphériques [3]. Une étude de 1987 avait montré une bonne corrélation entre les concentrations de Cr intra-érythrocytaire et urinaire ($R^2 = 0,40$, $p < 0,01$) [48]. Des recherches devraient être poursuivies afin de permettre l'utilisation en routine de cet IBE dans la surveillance professionnelle des expositions au Cr(VI) [3].

- Cr dans le sang total (CrSg) ou le plasma (CrPl)

Le CrPl reflète l'exposition récente aux composés du Cr(III) et de Cr(VI). Le CrSg intègre l'exposition à long terme et l'exposition récente au Cr(III) et Cr(VI) [1][3][47]. Ces indicateurs biologiques d'exposition présentent deux limites à leur utilisation en pratique courante : ils sont invasifs, et il existe un manque de données de terrain qui ne permet pas de les recommander [3][47]. L'étude d'Angener en 1987 avait trouvé une bonne corrélation entre les concentrations de CrU et les concentrations de CrPl ($R^2 = 0,75$, $p < 0,01$) [48].

- Cr urinaire (CrU)

La plupart des données concernent les secteurs du soudage et du chromage électrolytique et il est généralement admis que :

- le CrU en fin de poste et fin de semaine de travail (CrUFSFP) est un indicateur de l'exposition récente de la semaine au Cr(VI) soluble,
- le CrU en début de poste, début de semaine (CrUDSDP) est plus influencé par l'exposition ancienne à toutes les formes de chrome,
- la différence entre CrU en fin (CrUFP) et CrU en début (CrUDP) de poste reflète l'exposition de la journée au Cr(VI) soluble,
- même après plusieurs mois d'arrêt d'exposition, le CrU peut rester supérieure aux valeurs de la population générale [47].

Les risques de contamination sont réels depuis le prélèvement de l'échantillon jusqu'à la mesure. Les prélèvements doivent être réalisés avec du matériel adéquat, en dehors des locaux de travail, au mieux après une douche et au minimum après lavage des mains ; les dosages doivent être réalisés par un laboratoire participant avec succès au contrôle de qualité pour cet élément trace [47].

Il existe une bonne corrélation entre les concentrations de chrome urinaires et atmosphériques dans le secteur du soudage ($R^2 = 0,88$ [49]; $R^2 = 0,9$ [50]). On retrouve des corrélations semblables dans le secteur du chromage électrolytique entre les concentrations de chrome urinaires et atmosphériques ($R^2 = 0,71$ entre CrUFP à J2 et Cr(VI) du poste [51]) ($R^2=0,35$ entre le CrUFP et le Cr(VI) du poste [52]) ($R^2 = 0,87$ entre CrUFSFP et Cr(VI) du poste [53]). Une étude qui a porté sur 7 industries différentes rapporte des corrélations entre les concentrations de Cr(VI) (moyennées sur 8 heures) et les concentrations urinaires de fin de poste ($R^2 = 0,875$) et la différence entre les concentrations en début et fin de poste ($R^2 = 0,883$) [54].

Des études faites dans le domaine du chromage électrolytique ont également montré des corrélations significatives entre les concentrations de chrome dans les urines et des marqueurs biologiques de stress oxydant [45][46].

Cet IBE est recommandé par l'ACGIH (2004) [11] et l'ANSES (2016) [15] pour le suivi des populations professionnellement exposées au chrome.

- Cr exhalé

Le dosage du chrome dans le condensat d'air exhalé (EBC) pourrait présenter une alternative intéressante. Méthode non invasive, l'EBC a comme avantage majeur la possibilité de déterminer la concentration en chrome et la concentration en marqueurs d'effets dans un organe cible principal, le poumon. Une étude de 2006 réalisée sur des travailleurs du chromage concluait que la mesure du chrome dans l'EBC était plus représentative de la production de radicaux libres au niveau pulmonaire (mécanisme potentiel de la toxicité pulmonaire du Cr(VI)) que le CrU [55]. Cependant cette méthode doit encore être standardisée et validée, et n'est pas actuellement applicable en routine [1].

1.3.3.3 Valeurs de référence en milieu professionnel

1.3.3.3.1 VLEP réglementaire contraignante

La France disposait jusqu'en 2014 d'une valeur moyenne d'exposition sur 8 heures pour le Cr(VI) et ses composés de $0,05\text{mg}/\text{m}^3$. Elle avait été fixée par une circulaire du Ministère du travail du 13 mai 1987.

Suite à son rapport d'expertise, l'ANSES a recommandé en 2009 la fixation d'une valeur limite de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ afin de protéger du risque de cancer du poumon (une exposition à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ vie entière correspond à un excès de risque individuel estimé à 1/100) [12]. Le décret n°2012-746 du 9 mai 2012, fixe une valeur limite contraignante 8h de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ et une valeur limite court terme 15 minutes de $5\mu\text{g}/\text{m}^3$ applicables au 1^{er} juillet 2014.

Tableau VII: Valeurs limites atmosphériques recommandées pour le chrome et ses composés en milieu professionnel

ACGIH		
TLV-TWA (2006)	Cr(0), composés Cr(III)	0,5 mg/m ³
	Composés Cr(VI) hydrosolubles	0,05 mg/m ³
	Composés Cr(VI) insolubles	0,01 mg/m ³
NIOSH		
REL-TWA (2013)	Composés Cr(VI)	0,2 µg/m ³
OSHA		
PEL-TWA (2006)	Cr(0), composés Cr(III)	0,5 mg/m ³
	Composés Cr(VI)	5 µg/m ³
	Action level	2,5 µg/m ³
SCOEL		
OEL-TWA (2002)	Cr(0), Cr(II), Cr(III)	2 mg/m ³
	Composés inorganiques insolubles	
OEL-TWA (2004)	Cr(VI) et composés	5µg/m ³
France		
VLEP	Cr(0), Cr(II), Cr(III)	2 mg/m ³
	Valeur limite réglementaire indicative	
VLEP (2012)	Cr(VI) et ses composés	1 µg/m ³
	Valeur limite contraignante	
VLCT (2012)	Cr(VI) et ses composés	5 µg/m ³

I.3.3.3.2 VLB

Jusqu'en 2014, la seule valeur limite biologique existante en France était de 30µg/g créat pour les activités de soudage d'acier inoxydable. Elle était basée sur une exposition à l'ancienne VLEP-8h de 0,05 mg/m³ pour le Cr(VI) et n'est donc plus applicable aujourd'hui.

Dans son rapport de décembre 2014, l'ANSES retient le CrU comme indicateur pertinent pour le suivi biologique des expositions professionnelles du Cr(VI) et de ses composés [3]. L'effet critique retenu par les experts pour construire la VLB a été le cancer broncho-pulmonaire. Mais compte tenu du peu de données disponibles, aucune valeur limite biologique basée sur un effet sanitaire n'a pu être construite pour l'IBE retenu. Se fondant alors sur son rapport de

2009, fixant la VLEP 8h du Cr(VI) à $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ [12], l'ANSES recommande la valeur limite biologique (VLB) basée sur une exposition à la VLEP-8h de $2,5\mu\text{g}/\text{l}$ ou $1,8\mu\text{g}/\text{g}$ créatinine sur un prélèvement de fin de semaine et fin de poste [3].

Le groupe d'expert précise que cette valeur ne s'applique qu'aux expositions au chrome hexavalent dans le secteur du chromage. « La question de la nature des expositions concernées par la relation identifiée entre les concentrations atmosphériques et les concentrations de chrome urinaire peut se poser. En effet, il est évident que cette relation a été identifiée pour un type de secteur industriel, le secteur du chromage, où le Cr(VI) a été mesuré et n'est pas applicable à l'ensemble des secteurs du chrome où les travailleurs ne sont pas exposés au même composé (expositions conjointes Cr(VI) et Cr(III), composés de Cr(VI) insolubles) » [3].

Les données insuffisantes dans les autres secteurs d'activités, n'ont pas permis de proposer de VLB pour d'autres activités [3].

Le groupe d'expert de l'ANSES identifie dans son rapport un certain nombre de facteurs pouvant influencer l'interprétation des résultats tels que:

- des apports alimentaires riches en Cr(III) (bière, cidre, coquillages...);
 - la co-exposition à une ou plusieurs substances du Cr, notamment le Cr(III);
 - les facteurs individuels physiologiques ou pathologiques, dont le polymorphisme génétique, affectant la vitesse de réduction du Cr(VI) en Cr(III), l'âge et le port de prothèses métalliques;
 - les tâches effectuées et les voies d'exposition (défaut d'hygiène..);
 - les caractéristiques physicochimiques des composés (les particules les plus petites peuvent être plus facilement réduites au niveau du poumon) et la nature des composés du Cr(VI) (influence l'absorption de celui-ci);
 - la fréquence et la durée d'exposition (accumulation possible au cours de la semaine)
- [3].

Pour ce qui est du tabac, les données sont contradictoires dans la littérature et le comité n'apporte pas une réponse tranchée sur la question [3]. Certaines hypothèses ont pu être formulées quant aux mécanismes pouvant être à l'origine de concentrations de CrU plus élevées chez les fumeurs par rapport aux non-fumeurs en lien avec la détoxification et l'élimination du Cr(VI) par l'organisme. Il pourrait s'agir de l'augmentation de la rétention des particules dans les bronches ainsi qu'à des capacités de réduction du Cr(VI) par les macrophages alvéolaires pulmonaires modifiées chez les fumeurs [56].

L'ACGIH (2004) a recommandé l'indicateur biologique d'exposition (BEI) pour le CrU de 25µg/l sur un prélèvement de fin de poste et fin de semaine (augmentation de 10µg/l au cours du poste) [15].

Tableau VIII: Valeurs limites recommandées pour les professionnels exposés

Valeur CrU	Moment de prélèvement
France: Cr(VI) et composés (ANSES 2014)	
1,8µg/g créat	FSFP
ACGIH-USA: Cr(VI), aérosols solubles dans l'eau (2004)	
25µg/l	FSFP
10µg/l	Différence maximale entre DP et FP
FIOH-Finlande: Cr(VI) et ses dérivés inorganiques (2010)	
0,01 µmol/l (0,5 µg/l)	FSFP
IRSST-Québec: Cr(VI), composés hydrosolubles (2012)	
65 nmol/mmol créat (28,5 µg/g créat)	FSFP
22 nmol/mmol créat (10 µg/g créat)	Différence maximale entre DP et FP

I.3.3.3.3 Valeur Biologique de Référence (VBR)

Pour le comité d'expert de l'ANSES (2014)[3], l'étude française ENNS [7] en population générale, peut être retenue pour définir une valeur biologique de référence. La concentration de chrome dans les urines, correspondant au 95^{ème} percentile de la distribution dans cette étude est de 0,65 µg/l ou 0,54 µg/g créat. Aucune distinction n'est faite entre les fumeurs et les non-fumeurs.

I.3.3.3.4 Conclusion sur la surveillance biologique de l'exposition professionnelle au chrome

Le CrU est le marqueur biologique d'exposition recommandé à ce jour pour la surveillance des expositions professionnelles au chrome.

L'interprétation des taux urinaires doit tenir compte de la nature des composés du chrome.

Les éléments suivants sont à considérer:

- absorption plus importante des composés Cr(VI) que des composés Cr(III),
- absorption plus rapide des composés solubles que des composés insolubles du Cr(VI),
- inhalation des composés insolubles Cr(VI) = dépôt pulmonaire = source d'exposition endogène,
- cinétique d'élimination plus rapide du Cr(III) absorbé que du Cr(VI) absorbé.

Ainsi, au vue de la différence toxicocinétique des composés du Cr et d'autres paramètres tels que la taille des particules qui peuvent être très différentes en fonction du type d'activité exposante, il est peu pertinent de déterminer une même valeur biologique de CrU pour toutes les activités professionnelles impliquant une exposition au chrome.

I.3.4 Niveaux d'expositions professionnelles au chrome retrouvés dans la littérature

Dans la littérature, plusieurs études ont étudié les niveaux d'expositions professionnelles au Cr(VI) dans les secteurs du chromage, du soudage, de production de chromates ou de la peinture aéronautique. Les niveaux d'exposition les plus élevés sont retrouvés dans les trois premiers secteurs.

Les données de la littérature dans le secteur de la métallurgie sont quant à elles pauvres.

Peu de ces études ont par ailleurs étudié la solubilité des composés du Cr(VI).

I.3.4.1 Production de chromates

Une étude ancienne de 1988 rapportait des niveaux extrêmement élevés en CrU chez des salariés d'une usine de production de chromate de Plomb et de strontium, avec des niveaux allant de 41 à 1250 nmol/nmol créat (21-650 µg/g créat) [57]. Une étude chinoise plus récente, de 2006, réalisée chez 83 travailleurs d'une usine de production de chromates solubles, a rapporté des expositions atmosphériques au chrome total (Cr(T)) (chromates) de 0,10 à 287 µg/m³. Les niveaux urinaires retrouvés chez les salariés allaient de 1,14 à 79,07 µg/g créat. Une corrélation existait entre les concentrations atmosphériques et urinaires de chrome [58].

I.3.4.2 Chromage électrolytique

Les études les plus anciennes rapportaient des niveaux d'expositions très élevés. Une étude de 2002 conduite sur 57 travailleurs d'une industrie de chromage retrouvait des niveaux d'exposition élevés avec des moyennes de Cr(VI) soluble atmosphérique de 1,91 et 25,2 µg/m³, et de CrU de 3,43 et 46,2 µg/g créat, dans le chromage décoratif et dur respectivement. La valeur de CrU maximale atteignait 187 µg/g créat [53]. Une étude de 2008 retrouvait dans une usine de chromage électrolytique dur des expositions au Cr(VI) soluble allant de valeurs indétectables à une valeur maximale de 5,3 µg/m³. Les niveaux urinaires de chrome des travailleurs allaient de 3 à 10 µg/g créat en début de poste et de 12 à 30 µg/g créat en fin de

poste [59]. Dans cette étude les particules de l'aérosol avaient un diamètre aérodynamique entre 0,5 et 3,5 μm . Ce qui est cohérent avec les résultats d'une seconde étude où les diamètres médian des particules chargées en chrome variaient de 0,7 à 4,7 μm [60].

Des études plus récentes ont retrouvé des niveaux moindres. Une étude de 2017, conduite chez 354 chromeurs de 53 usines de chromage dur et décoratif, a rapporté des niveaux de CrU de fin de poste (CrUFP) en moyenne de 1,6 $\mu\text{g/g}$ créat (P90: 7 $\mu\text{g/g}$ créat), pour des expositions au Cr(VI) dans l'air en moyenne de 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (<0,1-10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Une corrélation existait entre le Cr(VI) dans l'air et le CrU ainsi qu'entre le CrU et les niveaux de contamination des mains des chromeurs, confirmant ainsi le fait que l'exposition au chrome dans ce secteur fait intervenir la voie respiratoire mais aussi cutanée et probablement digestive (manuportée) [61].

1.3.4.3 Secteur du soudage

Plusieurs études ont étudié les caractéristiques de l'exposition au chrome des soudeurs.

Elles ont retrouvé une proportion de Cr(VI) inférieure à 10 % [62] voir 2% [63] du Cr(T) dans les fumées émises lors des opérations de soudage sur acier inoxydable. La fraction soluble du Cr(VI) représentait 80 à 90% du Cr(VI) total (procédé avec fil fourré), le soudage exposant majoritairement à des composés soluble du Cr(VI) [64].

Une étude de 2016 a montré que les particules générées lors du soudage avaient un diamètre < 1 μm , allant de 10 à 45 nm (MG), étaient constituées d'oxydes de fer, de Cr, de Mn et de Ni et s'aggloméraient entre elles [65].

Les niveaux d'expositions mesurés dans le secteur du soudage sont très variables en fonction des procédés et de l'année de l'étude.

Les travaux anciens ont rapporté des concentrations de Cr(T) dans l'air en moyenne de 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (soudage manuel à l'arc : MMA), 185 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (soudage sous gaz inerte : MIG) et 53 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (procédés TIG) pour le soudage sur acier inoxydable et de 7-9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (MMA et MIG) pour le soudage sur acier doux; et des concentrations en Cr(VI) soluble respectivement de 86;

3,7; 2,4 et $1\mu\text{g}/\text{m}^3$. Cependant les techniques de dosages du Cr(VI) utilisées à l'époque étaient moins performantes que les techniques actuelles [64]. Les niveaux de CrUFP rapportés pour ces expositions étaient en moyenne de $6,2\mu\text{g}/\text{l}$ (P95: $58\mu\text{g}/\text{l}$) et $2,4\mu\text{g}/\text{l}$ (P96: $13,3\mu\text{g}/\text{l}$) chez les soudeurs sur acier inoxydable et acier doux respectivement [64]. Une étude de 2004 rapportait des niveaux urinaires de chrome chez des soudeurs à l'arc sur acier inoxydable avec fil fourré comparables, en moyenne de 3,2 (max: 30,1) et 3,96 (max: 40,7) $\mu\text{g}/\text{g}$ créat en début et fin de poste respectivement, pour des concentrations de Cr(VI) dans l'air de $11,3\mu\text{g}/\text{m}^3$ ($0,2 - 151,3\mu\text{g}/\text{m}^3$). Une corrélation significative existait entre le Cr(VI) mesuré dans l'air et le CrU [65]. Une étude du même auteur faite chez des meuleurs sur acier inoxydable ne réalisant pas de soudage retrouvait des niveaux urinaires de chrome plus faibles que chez les soudeurs et variant peu au cours du poste (moyennes de 1,6; 1,4 et 1,4 $\mu\text{g}/\text{g}$ créat en début de journée, début de poste et fin de poste respectivement) pour des expositions élevées au Cr(T) (max: $95\mu\text{g}/\text{m}^3$) mais très faibles au Cr(VI) (niveaux de Cr(VI) indétectables sur la quasi-totalité des prélèvements) [66]. Une autre étude de 2008 montrait une augmentation du CrU de $0,30\mu\text{g}/\text{l}$ au cours du poste chez des soudeurs sur acier inoxydable exposés en moyenne à $0,08\mu\text{g}/\text{m}^3$ de Cr(VI) ($5,4\mu\text{g}/\text{m}^3$ de Cr(T)) [63].

Les travaux les plus récents ont rapporté des expositions plus faibles avec des concentrations en Cr (VI) en moyenne $< 5\mu\text{g}/\text{m}^3$, bien que les procédés de soudage manuel à l'arc sur électrodes enrobées puisse présenter des niveaux plus élevés avec une moyenne $> 5-10\mu\text{g}/\text{m}^3$ et des niveaux maximum rapportés $> 90\mu\text{g}/\text{m}^3$, tout comme le procédé de soudage avec fil fourré sur acier inoxydable [67]. Une étude de 2014 réalisée sur 137 soudeurs à l'arc sous protection gazeuse, majoritairement sur acier doux (17% sur acier inoxydable), rapportait des niveaux urinaires de CrUFSFP en moyenne de $0,43 (+/-0,58)\mu\text{g}/\text{g}$ créat (0,11-3,27) [68].

1.3.4.4 Peinture chromate

Plusieurs études ont étudié les caractéristiques de l'exposition au Cr(VI) des peintres exposés aux chromates insolubles [69][70][71]. Ces peintres seraient exposés en quasi-totalité à du chrome sous forme Cr(VI) [69]. Le Cr(VI) présent dans les aérosols des peintures utilisées dans l'aéronautique se localiserait en majorité (62%) sur des particules > 10 µm, alors que seulement 2% du Cr(VI) serait susceptible de se déposer dans la région alvéolaire [69]. Les auteurs concluaient que 72% du Cr(VI) était susceptible de se déposer dans les voies aériennes supérieures.

On note dans ce secteur des expositions au Cr(VI) dans l'air qui peuvent être élevées, contrastant avec des niveaux urinaires de chrome relativement bas. Une étude réalisée en 2016 retrouvait chez des peintres d'avions militaires des expositions au Cr(VI) en moyenne de 38 µg/m³ (7/12 prélèvements > 10µg/m³) [72].

Une étude ancienne (1997) réalisée dans une usine de peinture aéronautique utilisant une colle à base de chromate de magnésium rapportait des moyennes de CrU chez 16 salariés de 0,63; 0,95 et 0,91 (max: 7,74) µg/g créat en début de poste-début de semaine, début de poste-fin de semaine et fin de poste-fin de semaine respectivement [73]. Des niveaux comparables ont été retrouvés dans une autre étude de 2005 chez des peintres automobiles avec des niveaux urinaire de chrome en fin de poste en moyenne de 0,87 à 1,25 µg/g créat (0,11-3,90)[74]. Une autre étude récente (2013) n'a retrouvé aucune augmentation de la concentration de CrU en début et fin de poste chez des peintres d'une usine aéronautique exposés au chromate de strontium (Cr(T): 1,38-17,10 µg/m³) par rapport à un groupe contrôle [75].

1.3.4.5 Production d'acier

Les données d'expositions retrouvées dans la littérature dans la production des aciers inoxydables sont limitées et anciennes.

Dans une usine de ferrochrome italienne (1988), les prélèvements de poussières contenaient 0,9 à 3,8% de chrome et les niveaux de Cr(T) étaient de 20 à 158 µg/m³, le Cr(VI) étant lui <

1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [76]. Toujours en Italie, mais cette fois-ci dans une fonderie, les niveaux de CrU des travailleurs n'étaient pas plus élevés que ceux de témoins non exposés professionnellement habitant dans la ville où est implantée l'usine [77].

Une étude finlandaise de 1987 réalisée dans une chaîne de production de ferrochrome et d'acier inoxydable, comprenant l'extraction minière de la chromite, retrouvait des niveaux d'exposition au Cr(VI) en moyenne de 0,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, le Cr(VI) représentant 1,7 % du Cr(T). Les concentrations les plus élevées étaient retrouvées parmi les salariés manipulant le métal fondu au niveau du four à arc (6,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) et dans une cabine de grue ouverte (3,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Les concentrations urinaires de chrome en fin de poste étaient élevées avec une moyenne de 0,04 $\mu\text{mol}/\text{l}$ (équivalent 2,08 $\mu\text{g}/\text{l}$) et une valeur maximale de 0,34 $\mu\text{mol}/\text{l}$ (équivalent 17,7 $\mu\text{g}/\text{l}$). Les niveaux urinaires de chrome de début et fin de poste montraient dans l'ensemble peu de variations au cours du poste. Les auteurs n'ont pas retrouvé de corrélation significative entre les concentrations de Cr(T) et Cr(VI) dans l'air aux différentes étapes de production et le CrU [78].

II. L'ACIERIE ET LES POSTES DE TRAVAIL

II.1 DESCRIPTION DE L'ACIERIE ET DU PROCESS

L'usine dans laquelle s'est déroulée notre étude est une aciérie électrique, située à Ugine en Savoie, qui produit des aciers inoxydables à partir de ferrailles de récupération, et dont la teneur en Chrome varie de 8 à 25%. D'autres métaux entrent dans la composition de l'acier tels que le Nickel, le Molybdène..., certains en tant que matières premières et d'autres en tant qu'impuretés (ex: le Plomb).

Les matières premières sont des ferrailles de récupération pour 70% auxquelles sont ajoutés différents éléments pour affiner la composition de l'acier, tel que des ferroalliages (Ni/Fe, Mo/Fe, Cr/Fe, Si/Fe...) et des minerais.

Le procédé comprend plusieurs étapes, de la fusion du métal dans un four électrique à une température de fusion de 1750°C, jusqu'à la coulée continue (CC) qui permet de produire des barres de métal appelées blooms de coulée continue (BCC). Entre le four et la coulée continue l'acier va subir plusieurs traitements au niveau du convertisseur Argon Oxygène Décarburation (AOD) et la station de bullage de la Métallurgie en poche (Mep), détaillés ci-dessous.

Lors de tout le process, une couche de laitier surnage la poche d'acier. Ce laitier est composé de chaux, de silice, d'oxydes de métaux (MnO, NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, FeO, MgO), de fluor et de bore essentiellement. Il sert d'isolant en maintenant une température très élevée au sein du bain de fusion, et permet des réactions chimiques qui évitent l'oxydation des métaux (réduction des oxydes métalliques par des réducteurs tels que la silice ou le titane et décarburation). Son rôle est essentiel et sa composition doit être finement maîtrisée. Il est alimenté et sa composition ajustée à chaque phase du process.

L'aciérie est organisée en secteurs qui se définissent à la fois comme des secteurs géographiques et des secteurs d'activités. Ces secteurs sont présentés ci-dessous selon un ordre qui essaie de suivre de façon chronologique les différentes étapes de transformation de l'acier, de l'approvisionnement en matière premières à l'évacuation des BCC en dehors de l'aciérie.

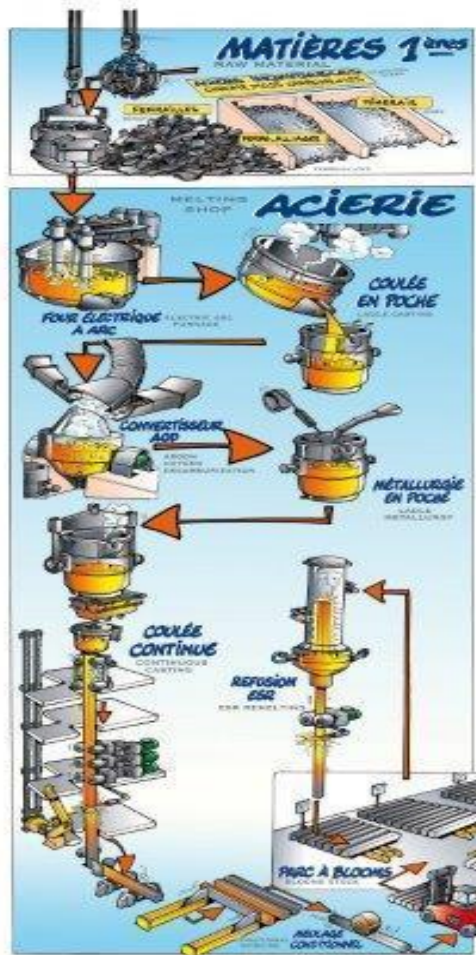


Figure 1: Schéma du procédé de l'aciérie de la charge en matières premières à l'évacuation des BCC en sortie de coulée-continue.

II.1.1 Secteur Charge et Magasin

Le secteur magasin comprend plusieurs halls où sont stockés différents produits amenés par camion ou train.

Les produits entreposés peuvent être des matières premières telles que la chaux, le ferrochrome, le ferrosilicium ou des métaux à l'état pur (ex: Aluminium, Manganèse, Nickel, Cuivre, Molybdène), des composants d'électrodes en graphite ou encore des éléments entrant dans la composition du laitier (ex : fluor). Ils sont entreposés tel quel ou déversés dans des trémies alimentant les installations de production.

Le secteur charge est organisé sous formes de halls (1,2 et 3).

Les halls 2 et 3 servent à la constitution des « paniers » de chargement des fours à partir des différentes matières première (ferrailles de récupération, alliages, rebus d'ateliers..) et des éléments nécessaires à la constitution du laitier. Chaque hall comprend un pont roulant avec cabine suspendue, équipé d'une pince de chargement que le pontier dirige pour constituer les paniers à partir des différents éléments répartis dans les fosses de stockage. Les paniers sont ensuite acheminés jusque dans le four.



Figure 2: Hall 3 avec panier (à gauche), cabine suspendue (en haut) et trémies de stockage des matières premières (en bas)

Au niveau du hall 1 sont découpés par oxycoupage des rebus de différentes tailles à partir de barres d'acier provenant de la CC ou d'autres ateliers du site. Ces rebus serviront de matières premières.



Figure 3: Hall 1 et machine d'oxycoupage

II.1.2 Secteur four

Le secteur four regroupe l'ensemble des opérations de fusion et d'ajustement de la composition de l'acier et du laitier avant son acheminement à la CC. Les activités se regroupent autour de différentes zones et stands décrits brièvement ci-dessous.

La zone des fours

La zone des fours est la zone qui se situe à proximité des deux fours électriques. Ces fours électriques comprennent trois électrodes en graphite et permettent grâce à un courant électrique porté à 100 décibels de générer un arc électrique, de créer un magma et ainsi de réaliser la fusion du métal qui dure environ 2h.



Figure 4: Opération de fusion de l'acier dans le four à arc électrique

A la fin de la fusion, l'acier liquide est déversé dans une poche métallique appelée « poche de transfert » lors de l'opération de basculement du four. On trouve dans cette poche 3 tonnes de laitier et 45 tonnes de métal.

La zone de décrassage

Elle comprend une plateforme appelée « plateforme de décrassage » qui surplombe une fosse dans laquelle se trouve un « cuvier » (récipient à laitier). A cet endroit à lieu l'opération de « décrassage » dont le but est d' « écrémer » le laitier surnageant l'acier liquide à l'aide d'un « râteau » et de la faire tomber dans le cuvier situé dans la fosse.

La zone de l'AOD

L'AOD est un convertisseur à oxygène, c'est-à-dire un four à 1800° où l'on injecte de l'oxygène dilué dans de l'argon pour brûler le carbone contenu dans l'acier liquide. Il permet également le brassage entre le bain d'acier liquide et le laitier.

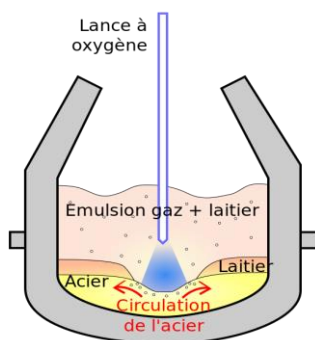


Figure 5: Schéma représentant le convertisseur AOD.

Source: http://www.wikiwand.com/fr/Histoire_de_la_production_de_l'acier, consultée le 28/09/2017.

Diverses réactions chimiques ont lieu: décarburation, désulfuration, déphosphoration et réactions d'oxydo-réduction des métaux (oxydation des métaux lors de l'insufflation d'oxygène et réduction lors du passage dans le laitier par les réducteurs qui le constitue). Les teneurs en azotes et des différents métaux (Ni, Cr, Fe, Cu, Mn, Mo...) sont ajustées. A la fin de la fusion, le contenu du convertisseur est versé dans une nouvelle poche de réfractaire appelée « poche de coulée » par opération de basculage du convertisseur.



Figure 6: Zone de l'AOD comprenant un convertisseur contenant le métal liquide, une torche aspirant les fumées, une plateforme de décrassage mobile pouvant se relever lors de la fusion et une cabine de basculage où vient se placer l'opérateur lors du basculage du convertisseur

La zone de la métallurgie en poche (Mep)

La station de bullage de la Mep va permettre la mise à nuances et l'affinage de l'acier pour atteindre la composition visée, ainsi que la mise à température afin d'obtenir la température de coulée demandée par l'étape d'aval: la coulée continue. Plusieurs réactions chimiques vont avoir lieu: phase de réduction avec du silicium ou de l'aluminium, désulfuration avec de la chaux, déphosphoration, consommation de gaz dissouts dans l'acier liquide (ex : oxygène, azote...), élimination des oxydes métalliques... La mise à nuance concerne l'addition de différents éléments d'alliage sous forme de poudre ou de fils fourrés enroulés sur des bobines, tels que du ferromanganèse, de l'aluminium, du ferrosilicium. Ces éléments en s'oxydant permettent de débarrasser l'acier de son oxygène. Ils vont créer des oxydes qui vont « flotter » vers le laitier. D'autres éléments « précieux » sont ajoutés tels que le vanadium, le niobium, le

titane. La mise à température du bain d'acier s'effectue grâce à l'ajout d'une poudre contenant de la silice. Un brassage est réalisé par insufflation d'argon.



Figure 7 et 8: Station de bullage de la Mep (à droite) et affinage de la composition de l'acier par addition de composants (à gauche)

II.1.2 Secteur Coulée Continue (CC)

Le secteur CC comprend différentes zones d'activité décrites brièvement ci-dessous, où ont lieu diverses opérations permettant la solidification du métal et sa sortie de l'aciérie sous forme de barres, appelées BCC.



Figure 9: Début de coulée verticale

Zone 19 mètres

Après la Mep, la poche de coulée est amenée par pont roulant tout en haut de la coulée continue, à 19 mètres de hauteur. Le procédé de coulée continue consiste à faire couler le métal en fusion à travers différents éléments successifs: un « répartiteur » (sorte de bain de retenu) puis dans des « lingotières » de différentes filières refroidies à l'eau. Cela va permettre le refroidissement et la solidification du métal sous forme de barres de métal (BCC).

La zone 19 mètres comprend une passerelle où s'effectue l'ouverture et la fermeture des poches de coulée permettant d'initier puis d'arrêter la coulée du métal dans le répartiteur; une zone de contrôle et de réglage des lingotières de coulée permettant d'ajuster le débit d'écoulement du métal, une cabine de commande, et une cabine de pont roulant .

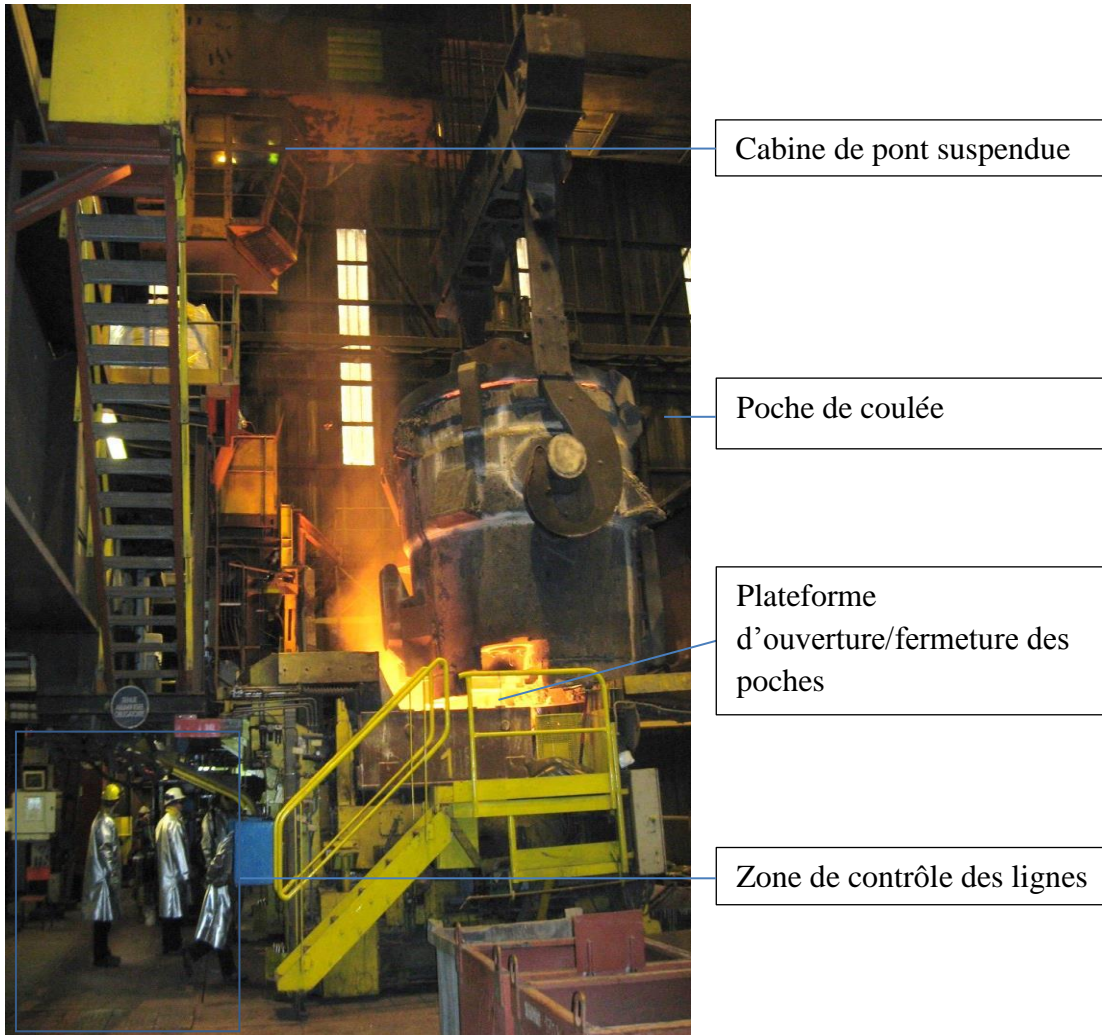


Figure 10: Zone 19 mètres

Zone oxycoupage primaire et secondaire

Les BCC sorties de la coulée continue sont coupées par oxycoupage au niveau de l'oxycoupeur primaire (découpe au sein de la colonne de métal) puis de l'oxycoupeur secondaire (découpe au début et à la fin de la colonne), puis elles sont marquées par « spittage » (clouage d'une étiquettes) et acheminées par chariot élévateur jusqu'au parc de stockage.

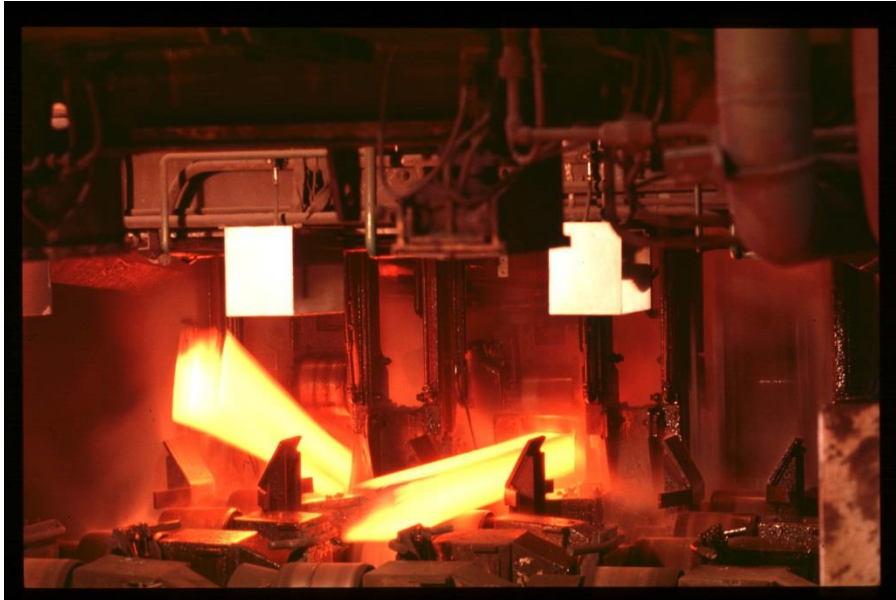


Figure 11: BCC en sortie de coulée continue

Zone de refroidissement

Les BCC sont ensuite refroidis selon un des 3 procédés suivant: à l'air libre, dans des « couveuses » ou à l'eau.



Figure 12: Refroidissement des BCC à l'eau

Atelier maçonnerie répartiteur

L'atelier de maçonnerie est un atelier annexe de la coulée continue où sont réparés les répartiteurs après refroidissement. En pratique la cadence est telle que les répartiteurs n'ont pas le temps de refroidir et sont réparés à chaud.

II.1.4 Secteur Maçonnerie

Le secteur maçonnerie est l'endroit où sont réparés les poches de transfert, les poches de coulées et les éléments du convertisseur AOD. Il est en communication directe avec le secteur four. Les poches de coulée et de transfert sont constituées d'une armature métallique et de briques réfractaires composées de roches calcaires (alumine, magnésie ou dolomie). Le chantier maçon comprend plusieurs fosses dans lesquelles sont disposées les poches à réparer. Il existe également un poste de chaudronnerie permettant de réparer les armatures métalliques des poches par différentes techniques de soudage, découpage et meulage. Les poches, une fois réparées, sont mises en chauffe sous des bougies avant leur mise en service afin de cuire les briques réfractaires et de les lier entre elles.

II.1.5 Secteur Electro Slag Remelting (ESR)

Ce secteur réalise une opération de fusion des BCC en vue d'améliorer leur qualité de structure (ex : porosité..) et de forme, à la sortie de la CC et après refroidissement.

Le procédé ESR consiste à faire refondre des BCC dans un four sous atmosphère contrôlée et sous laitier (différent de celui utilisé au secteur four et CC), ceci dans une enceinte fermée. Le BCC va fondre par densité, traverser le laitier puis se solidifier à nouveau dans une lingotière au fur et à mesure de son refroidissement. Il sort à nouveau sous la forme d'une barre. Cette opération garantit une meilleure qualité de la structure du métal et est réservée à des applications spécifiques tels que le médical et l'aéronautique.



Figure 13: ESR

II.1.6 Secteur meulage

Dans ce secteur sont réalisées des opérations de meulage et de contrôle qualité des BCC.

Cet atelier comprend deux machines: une meuleuse et une autre appelée « banc 4 faces » (B4F) permettant de faire du contrôle qualité visuel. Celle-ci consiste à faire tourner le BCC sur ses 4 faces pour que l'opérateur de sa cabine puisse le contrôler visuellement. Les deux machines sont équipées d'une cabine de commande.

II.1.7 Secteur Maintenance

Le secteur maintenance comprend un atelier de maintenance où sont effectuées de petites réparations par les équipes de maintenance de l'usine. Ces équipes sont amenées à travailler dans toute l'aciérie sur interventions de maintenance préventive et curative des installations.

II.1.8 Secteur Week-End

Ce secteur ne correspond pas à un secteur géographique spécifique mais fait référence à un secteur d'activité particulier à horaires atypiques. Les équipes Week-End sont constituées d'opérateurs très polyvalents qui travaillent le vendredi de nuit et le dimanche et lundi de journée. Leur activité est très hétérogène et les opérateurs effectuent à la fois de opérations de production à la charge, aux fours et à la coulée continue ainsi que des opérations de nettoyage des installations.

II.1.9 Secteur des Sous-traitants

Un grand nombre d'entreprises sous-traitantes effectuent des opérations annexes de nettoyage, d'approvisionnement en matières premières et consommables, d'évacuations et de recyclages des déchets (recyclage des poussières en matières premières, recyclage du laitier).

II.2 DESCRIPTION DES POSTES DE TRAVAIL ET GEH

Les postes de travail sont présentés ci-après par secteur d'activité.

II.2.1 Secteur charge

Plusieurs opérateurs travaillent à la charge dans les différents halls.

L'oxycoupeur du hall 1 approvisionne par fenwick le hall à partir des rebuts des différents ateliers de l'usine et charge la machine d'oxycoupage (« ferrocut »). Il travaille également en cabine de commande de la ferrocut.



Figure 14: Chargement de la ferrocut par fenwick

Un autre opérateur évolue dans les 3 halls de la charge ainsi que dans toute l'aciérie pour approvisionner par fenwick les stocks de matières premières se trouvant près des outils. Il effectue également la réception des matières premières amenées par camions et approvisionne les halls en rebus stockés sur des parcs extérieurs puis les trie et les conditionne (opération de cerclage).

Un autre opérateur prépare informatiquement les « recettes » (liste des matières premières) des paniers de chargement des fours et effectue un inventaire des produits mis à disposition à la charge. Il travaille essentiellement au sein d'une cabine située entre les halls 1 et 2. Il a principalement un rôle de supervision des co-activités des 3 halls de la charge.

Deux opérateurs effectuent le chargement des paniers dans les fours. Ils travaillent dans les cabines suspendues des halls 2 et 3 et constituent les paniers en matière première à l'aide d'une pince télécommandée.

Un dernier opérateur charge les fours en conduisant par pont les paniers dans le four.

II.2.2 Secteur four

Le fondeur

Il évolue à proximité des fours électriques, soit dans la cabine de commande des fours, soit à l'extérieur du four.

Lors du basculement du four à la fin de la fusion, l'opérateur vient se placer au poste de basculement, qui est une cabine ouverte à l'aplomb du four.



Figure 15: Opération de basculement du four dans la « poche de transfert »

Lors de la fusion (four plein) des opérations ont lieu au niveau de la porte du four qui se trouve à l'arrière du four. A cet endroit les fondeurs effectuent le « bourrage » de la ferraille et ajoutent du ferrosilicium à l'aide d'un engin de chargement spécifique, insufflent de l'oxygène à l'aide d'une lance à oxygène pour brassage et effectuent la prise de température et d'échantillon à l'aide d'une canne de prélèvement.

Entre deux fusions (four vide), deux opérations sont effectuées par les fondeurs: réparation du four à chaud (à l'aide d'un béton projeté) et débouchage du trou de coulée (« bec verseur » du four), à l'aide d'un long manche introduit à travers la porte du four.



Figure 16: Opération de réparation du four à l'aide d'un béton projeté au travers de la porte du four

Les fondeurs s'occupent aussi de réparer régulièrement les électrodes en graphite qui se consomment au cours de la fusion. L'électrode est transportée par pont jusqu'à un stand de réparation et après refroidissement, une opération de cerclage permet de rajouter une nouvelle colonne de graphite au niveau de la partie consommée.

Le pocheur

Il effectue le « décrassage » de la poche d'acier entre le four et l'AOD. Cette opération consiste à « écrémer » le laitier surnageant la poche à l'aide d'une « racle » à partir de la plateforme de décrassage et de le faire tomber dans le « cuvier » (récipient à laitier) qui se trouve en dessous de la poche. Le pocheur prélève également des échantillons à l'aide d'une canne de prélèvement. Ces échantillons sont ensuite analysés en instantané dans un laboratoire interne afin de permettre d'affiner la composition de la poche lors des étapes ultérieures.



Figure 17: Opération de décrassage de la poche d'acier

Le réparateur de poche

Il effectue différentes opérations sur les poches lorsqu'elles sont hors circuit, soit vides, bien qu'encrassées par les résidus d'acier liquide solidifiés. A la sortie de la coulée continue, la poche de coulée est récupérée et le réparateur de poche effectue l'opération de débouchage du

« trou de coulée » (orifice de la poche par lequel s'écoule l'acier liquide à la coulée continue) qui se trouve au fond de la poche à la lance à oxygène (oxycoupage).



Figure 18 et 19: Débouchage du « trou de coulée » à la lance à oxygène

Le réparateur de poche effectue également l'opération de changement de plaques. Cette opération consiste à changer les deux plaques métalliques constituant le tiroir de la poche qui obture le trou de coulée. Ces 2 plaques percées chacune d'un orifice viennent coulisser l'une sur l'autre pour obturer ou dégager le trou de coulée à la fermeture et ouverture de la poche respectivement.



Figures 20 et 21: Opération de changement des plaques du tiroir de la poche

L'AODiste

Il travaille en cabine de commande de l'AOD et à l'extérieur à proximité du convertisseur.

Les opérations d'insufflation d'oxygène, d'azote ou d'argon, d'ajustement de la composition de l'acier par addition de ferroalliages ou rebus, et enfin de basculage du convertisseur en fin de fusion sont actionnées en cabine de façon informatisée.

L'aodiste est amené à travailler en dehors de la cabine lors des opérations de décrassage qui s'effectuent après déversement de l'acier du convertisseur vers la poche, de prise de température et d'échantillon à l'aide de la canne de prélèvement, de réparation du bec de la poche par projection d'un ciment, d'addition de certains produits en sacs jetés à la main directement dans le convertisseur et de basculage du four qu'il supervise du poste de basculage (cabine ouverte).



Figure 21: Opération de décrassage du laitier par l'aodiste

Le Mepiste

Il travaille à la station de bullage. Il opère surtout en cabine pour affiner de façon informatisée la composition de la poche: insufflation d'azote ou d'argon, addition de ferroalliages et autres composés sous forme de poudre, de fil fourré en bobine (au carbone, titane..), de rebus... Les

opérations hors de la cabine consistent en la prise de température et d'échantillon à l'aide d'une canne de prélèvement. Lors de ces opérations le mépiste évolue sur une plateforme directement à l'aplomb des fosses où se trouvent les poches de coulée.

II.2.3 Secteur coulée continue

Le pontier CC

Il conduit le pont de la CC qui permet l'ascension de la poche de coulée jusqu'au plancher 19 mètres. La cabine du pont est toujours située à l'aplomb de la poche lors de son ascension puis lors de la coulée. Lorsqu'il n'est pas dans le pont il s'occupe de l'approvisionnement des différents stocks de matières première sur le planchée 19 mètres.

Le couleur

Il travaille en partie sur une passerelle située au niveau 19 mètres. Il réalise l'ouverture et la fermeture de la poche au début et à la fin de la coulée. Lors de l'ouverture, la poche de coulée est suspendue par le pont au-dessus d'une passerelle et le couleur va ouvrir le tiroir à l'aide d'un vérin pneumatique pour permettre au métal de s'écouler dans le « répartiteur » puis la lingotière. L'ouverture de la poche peut être plus compliquée dans le cas où le trou de coulée est bouché par un colmatage d'acier. Dans ce cas le couleur s'aide d'une lance à oxygène.

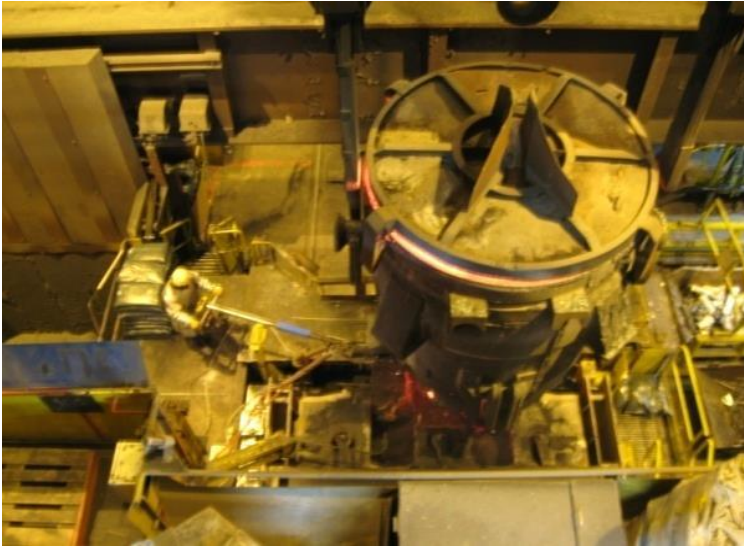


Figure 23: Ouverture de la poche à l'aide d'un vérin pneumatique

Il travaille également devant les lignes de la coulée continue qui correspond à l'endroit où le métal coule du répartiteur dans les lingotières. Le couleur va diriger l'ouverture des lignes en permettant à l'acier de s'écouler du répartiteur dans la lingotière. Cela consiste en l'ouverture de 3 « robinets » à l'aide de vérins. Ces vérins lui permettent également d'ajuster le débit d'écoulement de l'acier dans les lingotières.

Il réalise également le changement des répartiteurs toutes les trois coulées. Lors de ce changement entre deux coulées, des opérations doivent avoir lieu sur le répartiteur pour assurer la continuité entre les deux coulées. Ceci se fait à l'aide de barres d'acier inoxydables appelées « barres mannequin » (qui seront ensuite rebutées) ou de pièces métalliques appelées « agrafes » (procédé dit « d'agrafage ») qui sont placées par les couleurs au fond du répartiteur dans les lingotières pour permettre la retenue de l'acier et le remplissage du répartiteur au départ de la nouvelle coulée. Lors de ces opérations, les couleurs sont penchés au-dessus du répartiteur encore chaud et crépit d'acier fondu.

Ils contrôlent également et nettoient à la soufflette les répartiteurs.



Figure 24: Opération de contrôle et nettoyage à la soufflette des répartiteurs

L'oxycoupeur

On retrouve deux machines d'oxycoupage successives. Sur la première, l'oxycoupeur effectue surtout des opérations de surveillance en cabine de l'opération d'oxycoupage des blooms en sortie de coulée continue. Il intervient également à l'intérieur de la machine d'oxycoupage pour la nettoyer, ceci à raison de 2 à 3 fois dans le poste. Il rentre alors dans la machine dans des conditions de forte chaleur et d'humidité (liées aux fluides de refroidissement) et va enlever les « coulures » d'acier qui encrassent la machine à l'aide d'un marteau, d'une brosse ou au burineur. Cette opération peut durer de quelques minutes jusqu'à 2 heures.

Au niveau de la seconde machine d'oxycoupage, l'oxycoupeur effectue du marquage avec des étiquettes qui sont « spittées » (clouées) dans les BCC. Cette opération s'effectue tout près des BCC qui sortent encore chauds de l'oxycoupeur. Il évacue également les chutes dans des bennes par pont télécommandé.

Le chauffeur d'évacuation des produits finis

Il évacue les produits finis et amène les BCC de la sortie de la CC vers les différents parcs de refroidissement des BCC par chariot automoteur.

L'ébavureur

Il travaille au sein de l'atelier de refroidissement des BCC à l'eau et en couveuses où il effectue: un contrôle qualité visuel des BCC et se sert d'une soufflette pour nettoyer les blooms, de l'« ébavurage » qui consiste à enlever les dépôts de calamines (couleur de métal oxydé en surface des blooms) à l'aide d'un burineur et du marquage des BCC par encollage d'étiquettes. Il intervient également régulièrement au niveau du plancher 19 mètres en aide aux couleurs lors des changements de répartiteurs et éventuellement lors du démarrage des lignes de la coulée continue.

Le maçon

Il répare les répartiteurs usagés afin de les remettre en service. Les différentes opérations s'effectuent sur les répartiteurs directement à la leur sortie de CC alors qu'ils sont encore chauds. La réparation consiste à gratter et retirer la couche de métal issue de la mise en service du répartiteur qui recouvre ses parois, à démonter les différents éléments du répartiteur, à reconstituer la couche de béton projeté qui le tapisse et protège son armature métallique et à remonter les différents éléments.

II.2.4 Secteur maçonnerie

Le maçon

Il réalise des tâches de démolition des réfractaires puis de réfection des poches et des éléments de l'AOD. Le montage des poches consiste en une succession d'étapes. Les maçons disposent

tout d'abord au fond de la poche des plaques de fibres isolantes enveloppées dans des feuilles d'aluminium puis les parois sont faites par empilement de briques réfractaires.



Figure 25 et 26: Différentes étapes de la réfection des poches de coulée

Le chaudronnier

Il intervient sur les charpentes métalliques des poches et du convertisseur AOD afin de les réparer. Il réalise pour cela des opérations de découpe au chalumeau, de meulage, de soudage MIG (Métal Inert Gas) et arcair ainsi que des opérations de nettoyage au marteau-piqueur

pour retirer les encrassements métalliques. Il effectue la démolition des réfractaires à l'aide d'un brock de démolition. La composition de l'acier qui constitue la charpente des poches n'est pas connue précisément, il s'agirait d'acier doux tout comme le métal d'apport utilisé pour le soudage. Le chaudronnier porte de façon assez aléatoire un masque ventilé équipé d'une cartouche FFP3.



Figure 27: Découpe à l'arc air de l'armature d'une poche d'acier

II.1.4 Secteur ESR

L'opérateur ESR

Il effectue plusieurs opérations: préparation des BCC par opérations de meulage, sciage, préparation du laitier par pesage et transvasement manuel de différents éléments (fluor, silice, chaux, titane, aluminium), contrôle en cabine et hors cabine.

II.1.5 Secteur meulage

Le meuleur

Il travaille dans l'atelier équipé d'une meuleuse et de la machine B4F ainsi que dans les halls de refroidissement des BCC à l'air libre. Il effectue le chargement et déchargement de la meuleuse et de la machine B4F à l'aide d'un fenwick avec des BCC qu'il va chercher sur les différents parcs de stockage extérieurs. Il travaille en cabine de commande et effectue le contrôle des opérations de façon informatisée. Il effectue également le nettoyage de la meuleuse à raison d'une fois par jour. L'opération dure environ 15 à 30 minutes et se fait à l'intérieur de la machine, manuellement, par aspiration, à la pelle et au balai. Les opérations de nettoyage remettent beaucoup de poussières en suspension. Un « gros nettoyage » est également fait 1 fois par semaine de la même façon que le nettoyage journalier mais dure plusieurs heures. Dans les halls de refroidissement des BCC à l'air libre, il effectue un contrôle visuel de la face visible des BCC. En cas de présence de « coulures » de « calamine », il ébavure à l'aide d'une racle. Il effectue également du soufflage des blooms à la soufflette. Les BCC sont ensuite entreposés sur des parcs de stockage par fenwick.



Figure 28 et 29: Hall de refroidissement des BCC à l'air libre (à gauche) et BCC avec à leurs surfaces des dépôts de calamine (à droite)

II.2.6 Secteur Maintenance

Le technicien de maintenance

Ce sont des électromécaniciens. Ils peuvent intervenir dans toute l'aciérie pour effectuer des opérations de maintenance préventive et curative. Le préventif consiste en des contrôles périodiques des différentes installations. Elles comprennent essentiellement du contrôle visuel des salles électriques, hydrauliques et ampères.

Les interventions curatives peuvent concerner les installations de dépoussiérage, de refroidissement (ex : intervention sur fuite), ou directement sur les process de fabrication de l'acier. Les opérateurs interviennent à chaud (installations en marche) hormis les deux périodes d'arrêt annuel des installations pendant lesquelles les grosses opérations de maintenance sont réalisées. La plupart sont sous-traitées à des entreprises extérieures. Ils travaillent aussi à l'atelier de maintenance où ils réalisent des petits travaux de réparation avec de façon occasionnelle du soudage à l'arc.

II.2.7 Secteur Week-End

Les opérateurs week-end travaillent le vendredi de nuit et le dimanche et lundi de journée. Durant la nuit du vendredi ils assurent la fin des opérations de production et commencent à nettoyer les installations (fours, ponts roulants, AOD, Mep, coulée continue..) une fois celles-ci à l'arrêt. Le nettoyage s'effectue par aspiration, soufflage, balayage ou brossage. Au cours du dimanche, ils continuent les opérations de nettoyage puis redémarrent les installations et le process de la charge jusqu'à la coulée continue. Le lundi ils remplacent des personnes en poste ou sont en formation. Les opérateurs sont donc amenés à effectuer tous les postes de la charge à la coulée continue et effectuent de opérations très variées et hétérogènes.

II.2.8 Secteur de la sous-traitance

Ces activités sont décrites très brièvement bien qu'elles soient très nombreuses et variées, les salariés de la sous-traitance n'ayant pas été inclus dans notre étude. Les activités de ces

entreprises sous-traitantes ont lieu soit dans des ateliers présents sur le site ou à l'extérieur du site. Ces activités concernent le recyclage interne ou externe de produits (poussières, réfractaires, laitiers..) le nettoyage de l'aciérie, l'acheminement des matières premières, la maintenance (ex: installation de dépoussiérage...) et la réparation (ex: réparation des cuiviers)...

Plusieurs de ces postes de travail présentent une potentielle exposition au Cr(VI) de par l'exposition aux poussières de l'aciérie (ex : nettoyage des installations), leur proximité avec le process ou la manipulation d'objets souillés par de l'acier fondu (ex: réparation des cuvier).

III. ENONCE DE LA PROBLEMATIQUE

Le Cr existe donc sous différents états de spéciation et de solubilité.

L'état d'oxydation et la solubilité ont un impact sur le métabolisme et la toxicité des composés du Cr. A la différence des composés du Cr(III), les composés du Cr(VI) traversent les membranes cellulaires. Ils sont aussi plus solubles et ainsi mieux absorbés que les composés du Cr(III). Une fois absorbés par l'organisme, tous les composés du Cr sont réduits en Cr(III) et éliminés principalement dans les urines.

Le Cr(VI) est irritant, corrosif et cancérogène. Les composés insolubles du Cr(VI), parce qu'ils sont plus lentement absorbés et éliminés que les composés solubles, peuvent induire des effets génotoxiques au niveau pulmonaire de façon très retardée après l'exposition.

L'exposition au Cr dans les aciéries provient de l'oxydation du Cr métal (Cr(0)). Cette oxydation a lieu dans des conditions thermiques et chimiques particulières qui restent imparfaitement connues à l'heure actuelle. Si dans le chromage électrolytique l'exposition professionnelle est essentiellement au Cr(VI) soluble, elle est probablement mixte dans les aciéries et combine dérivés du Cr(III) et du Cr(VI).

Peu d'étude ont caractérisé l'aérosol de Cr dans le secteur de la production des aciers inoxydables. Quant à la solubilité des composés du Cr(VI), elle n'a jamais été étudiée dans ce secteur.

En France, la surveillance biologique de l'exposition professionnelle au Cr fait appel au CrU. La seule VLB existante pour le CrU est valable uniquement dans le secteur du chromage exposé au Cr(VI) soluble. Pour les autres secteurs où l'exposition peut être mixte en termes de spéciation du Cr et de solubilité des composés du Cr(VI), l'interprétation du CrU ne peut se faire qu'après caractérisation de l'aérosol de Cr. Elle doit alors tenir compte des niveaux respectifs des concentrations atmosphériques des différents composés du Cr. Dans le secteur de la production d'aciers inoxydables, aucune VLB n'a jamais été publiée et aucune étude récente ne rapporte de niveaux d'exposition au Cr dans ce secteur.

L'objectif principal de ce travail était donc d'évaluer les niveaux d'exposition professionnelle au Cr des salariés de la production d'aciers inoxydables. Des mesurages atmosphériques des différents composés du Cr et des dosages urinaires du CrU ont été réalisés afin de proposer pour ce secteur une VLB qui dérive de la VLEP-8H. Un objectif secondaire était d'étudier la cinétique d'élimination urinaire du Cr tout en évaluant la solubilité des composés présents.

IV. ARTICLE

Evaluation de l'exposition professionnelle au chrome dans la production d'aciers inoxydables et caractérisation de la spéciation et solubilité du chrome atmosphérique en vue de proposer une valeur limite biologique (VLB) du chrome urinaire.

Chromium occupational exposure in the production of stainless steel and characterization of airborne chromium speciation and solubility to propose a Biological Limit Value (BLV).

Juliette ANSELMETTI, Patrick LE TANNO, Franck BALDUCCI, Damien BARBEAU,
Renaud PERSOONS, Anne MAITRE.

Remerciements: A toute l'équipe du service de santé au travail de l'entreprise Ugitech: Albane Pedarre, Alice Lemasson, Nicole Foschini, Jean-François Bon-temps, Aurélie Pinard, à tous les salariés ayant participé, à la société Ugitech pour le financement de cette étude, et à Sylvette Liaudy.

RESUME

INTRODUCTION: Le métabolisme et la toxicité des composés du chrome (Cr) dépendent de la granulométrie de l'aérosol, de la spéciation et solubilité du Cr. Une valeur limite biologique (VLB) a été proposée en France pour le chrome urinaire (CrU) dans le chromage électrolytique.

OBJECTIF: Etudier l'aérosol de Cr émis dans une aciérie inoxydable ainsi que les niveaux atmosphériques (atmo) et urinaires de Cr des opérateurs pour proposer une VLB pour le CrU pour ce secteur.

METHODE: Des dosages du CrU ont été réalisées chez 141 sujets au cours d'une semaine de travail et au retour de congés. Chez 43 sujets ont été réalisés des mesures atmo de chrome total (Cr(T)), chromeVI (Cr(VI)) soluble et insoluble.

RESULTATS: Le Cr(VI) représentait au maximum 6% du Cr(T) et se trouvait sur des particules fines, 75% étant sous forme soluble. La médiane des niveaux atmo de Cr(VI) était de 0.4 µg/m³ mais 20% des valeurs dépassaient la Valeur Limite d'Exposition Professionnelle sur 8H de 1 µg/m³. Le CrU augmentait sur la semaine pour atteindre une valeur maximale en fin de semaine-fin de poste (FSFP), très bien corrélé au Cr(VI) atmo. Après 15 jours de non exposition, 2/3 des sujets présentaient toujours des niveaux de CrU supérieurs à la population générale.

CONCLUSION: Une VLB pour le CrU mesuré en FSFP de 1.14µg/g créat est proposée pour la surveillance de l'exposition au Cr dans la production d'aciers inoxydables. Du fait des niveaux élevés de CrU en FSFP et de l'élimination urinaire lente du Cr, un suivi à long terme de l'incidence de cancer dans cette population est nécessaire ainsi qu'une modification du procédé pour éviter la genèse du Cr(VI) ou sinon une amélioration des moyens de protection.

SUMMARY

INTRODUCTION: Metabolism and toxicity of different chromium (Cr) compounds depend on aerosol particle size and on speciation and solubility of Cr. A biological limit value (BLV) has been proposed in France for urinary chromium (CrU) only for workers involved in chromium electroplating.

OBJECTIVE: To characterize Cr aerosol emitted in a stainless steel production company and to quantify airborne and urinary Cr levels of workers in order to propose a BLV for CrU in this sector.

METHOD: Urinary samples with assessment of CrU were collected in 141 workers at different times of the working week and upon the return from vacation. Furthermore, 43 subjects realized airborne measurement of Total Chromium (Cr(T)) and Chromium VI (Cr(VI)), soluble and insoluble Cr(VI).

RESULTS: Cr(VI) represented a maximum of only 6% of Cr(T) and was found among fine particles, 75% being in a soluble form. The median concentrations of airborne Cr(VI) was 0.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ but 20% of Cr(VI) values exceeded the occupational exposure limit value 8H (VLEP-8h) of 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. The CrU increased throughout the working week to reach a maximal value in the post-shift at the end of the working week (EWpS), very well correlated to the workweek airborne Cr(VI). After 15 days of no exposition, 2/3 of subjects always presented CrU levels higher than these of general population.

CONCLUSION: A BLV of 1.14 $\mu\text{g}/\text{g}$ creat can be proposed for the CrU collected in EWpS for workers involved in the stainless steel production. Because of high levels of CrU in EWpS and of the slow urinary elimination, a long term follow up of the cancer incidence in this population is essential as well as a process modification to avoid the Cr(VI) genesis or otherwise an improvement of protection means.

INTRODUCTION

Le chrome (Cr), naturellement présent dans la croûte terrestre ou produit par l'activité anthropogénique, existe sous différents états de valence avec des composés de différentes solubilités. Ses trois valences principales sont: (0) (métal et alliages), (III) (composés chromiques) et (VI) (chromates et dichromates). Le Cr(VI) est relativement stable dans l'air et l'eau pure mais est réduit à l'état trivalent dans le sol et l'eau au contact de la matière organique et par les organismes vivants. Alors que les composés trivalents sont peu ou non solubles, la solubilité des composés du Cr(VI) dépend surtout du cation qui leur est associé: très soluble pour le dichromate de sodium, moyennement soluble pour le chromate et dichromate de potassium, insoluble pour le chromate de plomb [1][2][3].

En milieu professionnel, l'absorption se produit principalement par voie respiratoire mais aussi cutanée [3]. Les principaux facteurs qui influencent l'absorption du Cr sont la taille des particules, l'état d'oxydation et la solubilité des composés. Alors que l'absorption du Cr(III) est faible, celle des composés du Cr(VI) est plus importante du fait de sa meilleure pénétration à travers les membranes biologiques. L'absorption des composés hydrosolubles est plus rapide que celle des composés peu solubles qui s'accumulent au niveau pulmonaire lors d'une exposition répétée entraînant ainsi une « exposition endogène » prolongée. Après absorption, le Cr(VI) est distribué dans tous les tissus, à l'intérieur desquels il est réduit en Cr(III). Cette forte réduction du Cr(VI) en Cr (III), dans le tractus respiratoire et le sang, limite ainsi son absorption et sa distribution sous forme Cr(VI). Il n'y a donc pas d'accumulation significative du Cr(VI) au-delà du compartiment pulmonaire et le Cr(III) est principalement éliminé dans les urines [1][2][3].

L'état d'oxydation et la solubilité sont également des facteurs importants de la toxicité du Cr. Ainsi le Cr(0) est inerte et peu toxique, et le Cr(III), élément trace intervenant dans le métabolisme, a une toxicité faible. A l'inverse, les composés du Cr(VI) sont irritants, corrosifs

et sensibilisants pour les voies respiratoires et la peau, et ont des effets mutagènes et cancérigènes [1][2]. Les mécanismes de toxicité sont encore incertains mais sont probablement dus à la meilleure biodisponibilité du Cr(VI) par rapport au Cr(III), sa pénétration dans la cellule et son fort potentiel d'oxydo-réduction à l'origine de sa réduction intracellulaire. La cancérigénicité pour l'homme des composés du Cr(VI) est actuellement établie, notamment pour le cancer du poumon [1][4]. Le National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) retient également un lien causal entre l'exposition au Cr(VI) et le cancer du nez et des sinus nasaux [5]. Bien que les composés insolubles présentent une bio-persistance pulmonaire supérieure aux composés solubles et donc une capacité d'induction d'effets génotoxiques persistante, il est actuellement difficile de différencier le potentiel cancérigène des composés du Cr(VI) en fonction de leur solubilité car celle-ci est rarement connue. Ainsi, le Cr(VI) et ses composés sont classés cancérigènes certains par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et dans la catégorie 1B des agents cancérigènes possibles de l'Union Européenne (UE), excepté le trioxyde de chrome qui est classé en catégorie 1A des cancérigènes probables [4][6].

En 2012, la production d'acier essentiellement inoxydable, la production de chromates, le chromage électrolytique et l'industrie des réfractaires utilisaient 12000 tonnes de minerai de chromite et 6000 tonnes de composés du Cr(VI) en France [7]. Le Cr est également présent dans les fumées de soudage et dans les peintures du secteur de l'aéronautique. Un excès de risque du cancer du poumon a majoritairement été rapporté lors de la production de chromates et du chromage électrolytique [1][4][8]. Dans les autres secteurs, les données sont moins concluantes, en particulier dans la production d'aciers inoxydables où coexistent plusieurs cancérigènes pulmonaires dont les fibres céramiques réfractaires (FCR), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), la silice cristalline mais aussi l'amiante dans le passé. Une étude française conduite de 1968 à 1992 dans une cohorte de 4897 travailleurs d'une usine de production d'acier inoxydable n'avait pas mis en évidence d'excès de mortalité par cancer broncho-pulmonaire (SMR 1.19; IC 95% 0.88-1.55) [9]. L'étude cas-témoin nichée dans la

cohorte, basée sur 54 cas et 162 contrôles, n'avait pas rapporté d'excès de cancer pulmonaire chez les travailleurs exposés au Cr et/ou Ni (OR 1.18 ; IC 95% 0.62-2.25) alors qu'un OR de 2.03 (IC 95% 0.9-4.7) avait été mesuré dans l'atelier de l'aciérie. Toutefois, l'évaluation de l'exposition avait été réalisée à partir d'une matrice emploi-exposition sans mesurage atmosphérique ou biologique. Une étude finlandaise conduite de 1967 à 2004 n'avait pas non plus mesuré d'excès de risque de cancer du poumon ou des sinus nasaux (SIR 0,79; IC 95% 0.65-1.08) chez 8000 travailleurs de la production d'acier inoxydable [10].

Du fait de l'absorption cutanée du Cr, de la complexité de son métabolisme et de sa cancérogénicité potentielle, la surveillance biologique de l'exposition prend tout son intérêt en complément de la métrologie atmosphérique. En France, l'ANSES a publié en 2014 une valeur limite biologique (VLB) de 2.5 µg/l ou 1.8 µg/g créat pour le Cr urinaire (CrU) mesuré en fin de semaine et fin de poste (FSFP) [3]. Cette VLB dérive de la Valeur Limite d'Exposition Professionnelle pour 8 heures de prélèvement (VLEP-8H) du Cr(VI) qui est égale à 1 µg/m³ [11]. Elle est utilisable uniquement dans le secteur du chromage électrolytique où le Cr est essentiellement sous forme de Cr(VI) soluble (exposition à l'acide chromique).

Les niveaux d'exposition les plus élevés au Cr(VI) ont été retrouvés en Chine dans la production de chromates solubles avec des niveaux de CrU en fin de poste (FP) supérieurs à 70 µg/g créat [12]. Lors du chromage électrolytique, bien que des niveaux supérieurs à 10 µg/g créat [13] aient été publiés, des niveaux de CrU de l'ordre de 1.5 µg/g créat ont été récemment mesurés pour des expositions atmosphériques au Cr(VI) autour de 5 µg/m³ [14]. Pour les fumées de soudage, qui représentent une exposition au Cr(VI) essentiellement soluble [15], les niveaux de CrU sont très variables et dépendent des procédés utilisés, du métal soudé et de l'année de l'étude. Lors du soudage manuel à l'arc ou de l'utilisation de fils de soudage chromés, les expositions en Cr(VI) peuvent être supérieures à 90 µg/m³ [16]. Les niveaux de CrU varient de < 0.5 à 4 µg/g créatinine [17] [18] avec un maximum pouvant atteindre 40 µg/g créatinine [17], et une augmentation de 0.3 µg/g créatinine au cours du poste

[19]. Les peintres utilisant des chromates insolubles dans le secteur de l'aéronautique et de l'automobile présentent des niveaux urinaires plus faibles. Ils sont autour de 1 µg/g créatinine avec un maximum > 3 µg/g créatinine [20], mais peuvent aussi être comparables à ceux des sujets non exposés [21] alors que les expositions atmosphériques au Cr(VI) restent élevées, pouvant dépasser 10 à 30 µg/m³ [21] [22]. Une seule étude, datant de 1987, a été conduite dans une usine de production de ferrochrome et d'acier inoxydable (comprenant l'extraction minière de la chromite). Elle rapportait un niveau moyen de CrU à 1.5 µg/g créat pour des expositions atmosphériques au Cr(VI) voisines de 0.5 µg/m³ [23]. Dans ce secteur, les travailleurs étaient exposés conjointement au Cr(III) et au Cr(VI), ceux-ci étant retrouvés au sein d'agglomérats de particules insolubles, ce qui pouvait entraîner une élimination retardée du Cr urinaire.

L'objectif principal de la présente étude était d'évaluer les niveaux d'exposition professionnelle au Cr des salariés de la production d'aciers inoxydables. Des mesurages atmosphériques des différents composés du Cr et des dosages urinaires du CrU à différents moments de prélèvement ont été réalisés en vue de proposer pour ce secteur une VLB qui dérive de la VLEP-8H. Un objectif secondaire était d'étudier la cinétique d'élimination urinaire du Cr tout en évaluant la solubilité des composés présents.

MATERIEL ET METHODE

1- Population incluse dans l'étude

Nous étude s'est déroulée dans une aciérie électrique produisant des aciers inoxydables. Les sujets inclus dans l'étude ont tous rempli un auto-questionnaire afin de renseigner le statut tabagique, l'ancienneté au poste, le poste et l'activité de travail, et le port d'équipement de protection individuelle. Le consentement des sujets pour participer aux différentes phases de l'étude a été recueilli par le service médical.

L'aciérie comprend 8 secteurs: la charge, le four, la coulée-continue (CC), la maçonnerie, le meulage, le secteur Week-End (WE), la maintenance et les bureaux :

1 - Le secteur charge comprend plusieurs halls de stockage des matières premières, des cabines suspendues permettant le chargement du four et une machine d'oxycoupage des rebus.

2 - Le secteur four comprend l'ensemble des opérations de fusion et d'ajustement de la composition de l'acier avant son acheminement à la CC. Après mise en fusion des ferrailles de récupération et des alliages contenant du nickel, du molybdène et du ferrochrome dans le four à arc électrique, le niveau de carbone est ajusté par insufflation d'argon ou argon, et d'oxygène dans un convertisseur de type Argon Oxygène Décarburation (AOD). Après réduction avec du silicium ou de l'aluminium et désulfuration avec de la chaux, la composition finale de l'acier est affinée et la température du bain de fusion ajustée au niveau requis par la Métallurgie en Poche (Mep), à la station de bullage.

Toutes ces opérations ont lieu dans un grand hall commun, avec des aspirations de gaz et de poussières au niveau du four, de l'AOD et de la Mep. Les expositions sont liées à la proximité des opérateurs avec le bain de fusion. Le fondeur travaille à proximité du four, le mépiste de la poche et l'aodiste du convertisseur AOD. Le pocheur retire à l'aide d'un râcle, le laitier (liquide constitué de chaux, silice, oxydes métalliques...) surnageant à la surface de la poche d'acier, entre le four et l'AOD. Le réparateur de poche réalise le montage et le débouchage à la lance à oxygène des différents éléments de la poche entre deux coulées.

3 - Le secteur de la coulée continue (CC) : le métal s'écoule dans un bassin de retenu (appelé « répartiteur »), puis une filière refroidie à l'eau (appelée « lingotière ») pour produire des barres de métal, appelées blooms de Coulée Continue (BCC). Ils sont coupés par oxycoupage puis éventuellement meulées pour éliminer leurs défauts de surface. Ce secteur comprend une tour de 21 mètres de haut non ventilée, et deux ateliers annexes : un de refroidissement des barres et un de maçonnerie. Le couleur, situé sur une plateforme à 19 mètres de haut, réalise l'ouverture et la fermeture de la poche d'acier, et effectue des réglages manuels sur la

« lingotière » de coulée. Le pontier, dans une cabine suspendue, assure l'ascension de la poche jusqu'à 19 mètres. En sortie de CC, l'oxycoupeur conduit les machines d'oxycoupage. L'ébavureur réalise l'ébavurage et le nettoyage par soufflage des BCC pour retirer les défauts de surface dans l'atelier de refroidissement des blooms. Le maçon effectue la réparation et le nettoyage des « répartiteurs » encore chauds, dans l'atelier maçonnerie.

4 - Le secteur maçonnerie, annexé au secteur four, comprend les activités liées aux produits réfractaires, réalisées par les maçons pour la fabrication et réparation des poches et convertisseurs AOD. Un chaudronnier réalise la découpe au chalumeau, le soudage et le meulage de l'armature métallique des poches.

5 - Le secteur meulage est un secteur détaché de l'aciérie où est effectué le meulage des BCC par des meuleurs.

6 - Le secteur Week-end (WE) comprend des opérateurs WE qui effectuent pendant le week-end des opérations polyvalentes comprenant des activités du secteur charge, four et CC mais aussi des opérations de nettoyage.

7 - Le secteur maintenance comprend des techniciens de maintenance qui effectuent de la maintenance préventive et curative sur les installations, en marche le plus souvent.

8 - Le secteur bureaux comprend l'encadrement, les ingénieurs, les techniciens de coulée, les méthodistes et l'équipe sécurité qui ne vont que très ponctuellement en production.

2 - Différentes phases de l'étude

Phase 1 de l'étude

Elle avait pour objectif d'étudier l'évolution des concentrations urinaires de Cr au cours de la semaine de travail mais aussi d'analyser la granulométrie des particules sur lesquelles était adsorbé le Cr(VI).

Les 6 postes de travail inclus dans cette phase (population 1) ont été choisis parmi les postes les plus exposés, c'est-à-dire ceux pour lesquels les résultats des mesures atmosphériques de

Cr(VI) réalisées antérieurement à l'étude étaient les plus élevés. Les 10 sujets de la population 1 ont bénéficié:

- d'un recueil d'échantillons urinaires en début (DP) et fin de poste (FP) de J1 à J4 (soit 8 prélèvements) pour 9 sujets, et en DP à J1, DP et FP à J4 (soit 3 prélèvements) chez 1 sujet.
- d'un prélèvement atmosphérique individuel de la fraction inhalable (FI) sur 3 jours consécutifs (J2, J3, J4) pour analyse du Cr(VI), avec changement de la cassette de prélèvement tous les jours (soit 3 prélèvements de 8 heures par individu). Les prélèvements atmosphériques ont été faits à l'extérieur du masque, à l'exception du chaudronnier lors du port du masque à ventilation assistée.

En complément, 8 prélèvements atmosphériques individuels ont été réalisés sur une journée de travail à J2, J3 ou J4: 3 prélèvements de la fraction alvéolaire (FA) et analyse du Cr(VI) dans le secteur CC (couleur, maçon et ébavureur); et 5 prélèvements de la FI et analyse du Cr total Cr(T) pour les 3 mêmes postes ainsi que pour un meuleur et un chaudronnier.

Phase 2 de l'étude

Elle avait pour objectif d'évaluer les niveaux de CrU des sujets travaillant dans l'aciérie et d'étudier leur relation avec les niveaux atmosphériques de Cr(VI).

La population 2 représentait tous les sujets volontaires de l'aciérie, soit 131 sujets, chez lesquels a été recueilli un échantillon urinaire en fin de semaine fin de poste (FSFP), soit le jeudi (J4) après une semaine passée au même poste de travail. En complément, un prélèvement atmosphérique a été réalisé chez 33 sujets (sous-population 2b) de 14 postes différents qui répondaient aux critères suivants:

- même source d'exposition: exposition aux fumées du bain de fusion de l'acier
- activité semblable d'un jour à l'autre
- exposition à priori importante au Cr
- pas de port de masque ou seulement lors d'opérations très ponctuelles

- port d'une combinaison intégrale et de gants.

Les prélèvements individuels de la FI pour analyse du Cr(VI) ont été réalisés pendant 3 jours de travail (J2, J3, J4), sans changement de la cassette de prélèvement d'un jour à l'autre. En complément ont été réalisés 4 prélèvements atmosphériques individuels de Cr(T) sur une journée de travail à J2, J3 ou J4 aux postes de fondeur, aodiste, réparateur et couleur.

Phase 3 de l'étude

L'objectif était d'évaluer les niveaux de CrU des salariés au retour de vacances après plusieurs semaines de non exposition.

La population 3 a inclus tous les volontaires de l'aciérie, qui avaient ou non participé à la phase 1 ou 2. Un prélèvement urinaire a été réalisé après 15 jours de non exposition en début de poste le premier jour de la reprise du travail.

3 – Méthodes de prélèvement et d'analyse du Cr

Méthodes de prélèvement atmosphérique et d'analyse des différentes formes de Cr

Les prélèvements atmosphériques ont été réalisés par un organisme accrédité par le COFRAC. Les prélèvements individuels de la fraction inhalable ont été effectués à l'aide de filtres en fibres de quartz pré-imprégnés d'une solution de carbonate de sodium et sulfate de magnésium. Ces filtres étaient placés dans des cassettes dont l'orifice d'entrée était d'un diamètre nominal de 4 mm. Les cassettes étaient ensuite positionnées au niveau de l'épaule des opérateurs, puis reliées à des pompes portatives d'aspiration d'air portées dans des sacs à dos dont le débit était réglé à 2 L/min. Pour la FA, un cyclone était monté en amont de la cassette de prélèvement afin de piéger uniquement les particules alvéolaires de diamètre médian égal à 4,25 µm.

L'analyse du Cr métal correspondant à toutes les formes du Cr a été conduite par spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) après dilution du filtre

dans une solution de soude et de carbonate de sodium puis passage aux ultrasons. Les formes solubles et insolubles du Cr(VI) ont été analysées selon la fiche MétroPol Chrome VI M-43 [24]: extraction à l'eau des composés solubles, filtration et analyse en ICP/MS, puis récupération des particules insolubles avec une solution de soude et de carbonate de sodium, passage aux ultrasons et analyse en ICP/MS. La limite de quantification (LQ) de la fraction insoluble était de 125 ng/filtre, et celle de la fraction soluble de 25 ng/filtre. Le Cr(VI) total a été estimé en faisant la somme du Cr(VI) soluble et insoluble. L'incertitude la mesure était de 15 % pour le Cr(VI) soluble, 20% pour le Cr(VI) insoluble et le Cr(VI) total. Tous les résultats ont été donnés en µg/m³.

Les concentrations sans puis avec Facteur de Protection Assigné (FPA) ont été calculées quand un masque de protection était porté. La concentration avec FPA correspond à la concentration de l'agent chimique mesurée à l'extérieur du masque pondérée par le facteur de protection correspondant au masque employé (Circulaire DGT 2010/03 du 13 avril 2010 relative au contrôle du risque chimique sur les lieux de travail). Le FPA le plus bas a été pris en compte et si le masque n'a pas été porté pendant l'intégralité du poste de travail, un coefficient correspondant au ratio du temps de port du masque sur le temps de travail total de l'opérateur a été appliqué.

Méthodes de prélèvement urinaire et d'analyse du CrU

Les prélèvements urinaires ont été recueillis dans un flacon en polystyrène de 50 mL hors de la zone de production après que l'opérateur se soit douché et lavé les mains. Les prélèvements ont été stockés à +5°C pendant au maximum 7 jours avant l'envoi au laboratoire sous triple emballage dans une boîte isotherme. L'analyse du CrU a été effectuée par ICP-MS. Les dosages ont été réalisés lors des phases 1 et 3 par un premier laboratoire (labo 1) et lors de la phase 2 par un second laboratoire (labo 2). La LQ du labo 1 était de 0,39 µg/l, celle du labo 2 de 0,52 µg/l. Ils étaient tous les deux accrédités COFRAC selon les exigences de la norme NF EN ISO 15189 pour le dosage du CrU et satisfaisaient au contrôle de qualité G-EQUAS

(Erlangen/Germany). Les résultats ont été rapportés à la créatinine (créat) et exprimés en $\mu\text{g/g}$ créat. Seuls les résultats dont la créatinine était comprise entre $\geq 0,3$ et $\leq 3\text{g/l}$ ont été inclus dans l'analyse statistique.

4 - Analyses statistiques

L'analyse des données a été conduite à l'aide du logiciel SPSS. Lorsque moins de 10% des résultats des prélèvements atmosphériques ou urinaires étaient inférieurs à la LQ du laboratoire, ils ont été remplacés par la moitié de la LQ. Lorsque ces résultats représentaient plus de 10% des résultats globaux, le maximum de vraisemblance (package nada du R-statistique) a été utilisé pour estimer les valeurs inférieurs à la LQ [25]. Quand la distribution d'une variable suivait une loi log normale, une transformation logarithmique de la variable a été effectuée.

Les comparaisons inter-groupes ont été réalisées par des tests de Student alors que des tests de corrélation de Pearson ont été conduits pour comparer les niveaux d'exposition atmosphérique et biologique d'une même population. Des modèles de régression linéaire ont été utilisés pour les analyses multi-variées. Le seuil de significativité statistique a été fixé à $p < 0,05$. Dans les analyses uni et multi-variées, les variables CrU ($\mu\text{g/g}$ créatinine) et Cr(VI) atmosphérique ($\mu\text{g/m}^3$) étaient considérées comme des variables dépendantes, les autres variables comme variables explicatives. Pour les données liées, des modèles sans effet fixe (modèle à effet aléatoire avec ordonnée à l'origine) ont été utilisés alors que des modèles à effets mixtes (Package LNME) ont été utilisés pour les données répétées.

RESULTATS

1 - Phase 1 de l'étude

Description de la population 1

La population 1 était constituée de 10 hommes, âgés en moyenne de 38,5 ans. Sept sujets étaient fumeurs, et 5 d'entre eux fumaient au moins 10 cigarettes par jour. Leur ancienneté dans le secteur d'activité était en moyenne de 6 ans et 5 mois, et le nombre de jours d'exposition pendant la semaine de travail variait de 3 à 4 jours. Ils travaillaient dans 4 secteurs d'activité: four (1 fondeur), CC (2 couleurs, 2 maçons et 2 ébavureurs), maçonnerie (1 chaudronnier) et meulage (2 meuleurs) (Tableau I).

Tous les salariés portaient des gants à l'exception d'un maçon. 7 sujets portaient un masque respiratoire mais le temps de port du masque n'était en moyenne que de 6% et n'excédait pas 27%. Il s'agissait de masques jetables équipés de filtre FFP3, à l'exception du chaudronnier qui portait pour des activités ponctuelles une cagoule à ventilation assistée équipée d'un filtre FFP3.

Concentrations atmosphériques de Cr(T) et de Cr(VI)

Proportion de Cr(VI) au niveau de la FI et de la FA

Sur les 5 prélèvements de la FI, les concentrations de Cr(T) étaient égales à 6, 10 et 30 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ aux postes d'ébavureur, maçon et couleur de la CC, et égale à 11 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au poste de chaudronnier. Elles étaient 5 fois moins élevées qu'au niveau du meulage (150 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Le Cr(VI) représentait moins de 5% du Cr(T) total (2.3% pour le maçon et le couleur, 4.8 % pour l'ébavureur, 4.8% pour le chaudronnier et 0.1 % pour le meuleur). Les 3 analyses de Cr(VI) faites sur la FA au niveau du secteur CC montraient que 20 à 100% du Cr(VI) se trouvait sur cette fraction.

Concentrations globales du Cr(VI)

Les résultats sans et avec FPA étant très proches, seuls les résultats sans FPA sont présentés. Le niveau moyen de Cr(VI) était de 0,36 (moyenne géométrique (MG)) \pm 0.39 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et la médiane était égale à 0,35 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ mais 17% des valeurs dépassaient la VLEP-8h (Tableau II).

Cr(VI) en fonction des jours d'activité

Les niveaux de Cr(VI) étaient variables en fonction de l'activité des sujets et au cours de la semaine de travail (Tableau I et figure 1). Les concentrations les plus élevées étaient mesurées à J2 et J3.

Proportion du Cr(VI) soluble et insoluble

La proportion moyenne de Cr(VI) soluble était de 77% (MG) pour l'ensemble des postes et des jours de la semaine mais cette proportion variait de 43% à 100% en fonction des secteurs et des activités (Tableau II). La proportion de Cr(VI) soluble la plus élevée était retrouvée dans le secteur CC (MG de 82% et maximum (max) de 100% pour le maçon) alors que la plus faible était au niveau de la maçonnerie (63%) et du meulage (68%). Dans ces 2 secteurs, les composés insolubles représentaient plus de 50% du Cr(VI) total sur certains prélèvements. Pour le meuleur, il s'agissait du jour du nettoyage de la meuleuse (> 1h).

Concentrations urinaires du Cr

Concentrations globales du CrU

36 échantillons urinaires ont été recueillis en DP et 35 en FP. Après exclusion des valeurs extrêmes de créatinine, 64 échantillons ont été inclus dans l'analyse. Le seul dosage de CrU inférieur à la LQ a été remplacé par la valeur égale à la LQ/2.

La concentration moyenne du CrU était de 1.23 (MG) \pm 0.83 $\mu\text{g}/\text{g}$ créat. Les MG (max) en DP et en FP étaient respectivement de 1.08 (2.84) et de 1.40 (3.49) $\mu\text{g}/\text{g}$ créatinine. La MG et la médiane en FSFP sont respectivement de 1,42 \pm 0,76 et 1,63 $\mu\text{g}/\text{g}$ créat et 3 valeurs de

FSFP étaient $> 1,8 \mu\text{g/g}$ créat.

Concentration élevée en CrU et voies d'exposition

Les expositions étaient variables entre les postes et entre les sujets pour un même poste (Tableau I). Les deux secteurs les plus exposés étaient la CC et la maçonnerie. Les moyennes de CrU les plus élevées ont été mesurées chez un maçon (sujet 5) et un couleur (sujet 2) de la CC et chez le chaudronnier (sujet 8) de la maçonnerie. Le fondeur du secteur four présentait l'exposition la plus faible.

L'exposition des couleurs (sujets 2 et 3) était principalement respiratoire, avec des concentrations moyennes en Cr(VI) proches de la VLEP et plusieurs valeurs la dépassant au cours de la semaine. Le maçon CC (sujet 5) et le chaudronnier (sujet 8) avaient probablement une exposition mixte respiratoire et cutanée. En effet, alors que leurs niveaux de CrU étaient élevés, leurs concentrations atmosphériques de Cr(VI) étaient faibles, avec respectivement des moyennes sur la semaine de 0.15 et $0.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (MG). De plus, le maçon CC (sujet 5) était le seul sujet à ne pas avoir porté de gants durant la semaine et le chaudronnier (sujet 8) présentait d'importantes salissures du visage en fin de poste.

Evolution du CrU au cours de la semaine

En début de semaine de travail (J1 DP), les concentrations urinaires des opérateurs étaient toujours supérieures aux valeurs de référence de la population générale (95^{ème} percentile: $0.54 \mu\text{g/g}$ créat) (figure 2). Il existait une augmentation de la médiane des concentrations de CrU entre le DP et la FP. A partir de J2, les niveaux de DP et de FP augmentaient au cours de la semaine de travail pour atteindre une valeur maximale en FSFP.

Alors que le chaudronnier (sujet 8) présentait peu de variations entre le début et la fin de semaine malgré des niveaux élevés de CrU, les variations au cours du poste et de la semaine de travail étaient importantes chez le couleur (sujet 2) (figure 3). Le maçon du secteur CC (sujet 5) était le seul à présenter une forte augmentation du CrU entre la FP ($1.77 \mu\text{g/g}$ créat à J2FP) et le DP du jour suivant ($2.84 \mu\text{g/g}$ créat à J3DP) (figure 3).

Etude des facteurs influençant les niveaux de CrU en FP (CrUFP)

Le modèle à effet aléatoire permet le calcul des corrélations intra-classes (ICC^1) des variables. Elles étaient respectivement de 0.79 et 0.39 pour le CrUFP et le Cr(VI) atmosphérique sans FPA (soit $ICC_{bio} > ICC_{atmo}$), mettant en évidence que la variable CrUFP a une variabilité inter-individuelle plus importante qu'intra-individuelle contrairement au Cr(VI) total.

Dans le modèle à effets mixtes, un nombre croissant de variables a successivement été intégré en tant que facteurs déterminants des niveaux de CrUFP: le Cr(VI) total atmosphérique, le jour de la semaine, le CrU en DP (CrUDP) et le tabagisme. Il existait un effet significatif des niveaux atmosphériques de Cr(VI) du jour sur le CrUFP seulement quand le niveau de CrUDP est pris en compte. Ce dernier était lui-même influencé par les expositions des jours précédents. Par contre, on notait une absence d'accumulation apparente du Cr(VI) tout au long de la semaine. Ceci était objectivé par l'absence d'effet jour lorsque les expositions des jours précédents (évaluées par le CrUDP) et l'exposition du jour (évaluée par la mesure de Cr(VI) atmosphérique) étaient prises en compte. Ceci a pu être lié à l'hétérogénéité de l'exposition atmosphérique au Cr(VI) sur la semaine. Enfin, le tabagisme des opérateurs n'influçait pas les niveaux de CrUFP. Les résultats du modèle ayant montré que les valeurs de CrUFP ne dépendaient pas uniquement des niveaux atmosphériques du jour mais aussi de ceux des jours précédents, il n'a pas été possible de proposer une VLB de CrUFP quel que soit le jour de la semaine. Les expositions étant souvent hétérogènes d'un jour à l'autre, il était plus juste de proposer une VLB de CrU en FSFP qui s'appuie sur la corrélation entre les expositions atmosphériques moyennes au Cr(VI) de la semaine et les valeurs de CrU en FSFP.

¹ $ICC = \text{variabilité inter-individuelle} / (\text{variabilité inter-individuelle} + \text{variabilité intra-individuelle})$

2 - Phase 2 de l'étude

Description de la population 2

Sur les 131 sujets, 10 ont été exclus de l'analyse du fait de concentrations extrêmes de la créatinine. Les 121 sujets restants travaillaient dans les secteurs suivants: 9 à la charge, 26 au four, 17 à la CC, 7 à la maçonnerie, 8 au meulage, 12 au nettoyage WE, 22 à la maintenance et 19 dans les bureaux.

95% étaient des hommes d'âge moyen de 39 ans. 37% étaient fumeurs au sein desquels 56% fumaient plus de 10 cigarettes par jour. Leur ancienneté dans le secteur d'activité était en moyenne de 8 ans, et ils avaient été exposés entre 2 et 5 jours avant le recueil urinaire. 79% des salariés portaient des gants de composition variée (cuir, aluminium, latex ou nitrile). Seuls 44% des salariés portaient une protection respiratoire avec une cartouche P3 mais seulement pendant 13% du temps de travail.

Concentrations de CrU en FSFP de la population 2

48% des concentrations de CrU étant inférieures à la LQ, ces valeurs ont été estimées par la méthode du maximum de vraisemblance. La médiane de CrU en FSFP pour les opérateurs de production était de 0,40 µg/g créat. 7 valeurs étaient supérieures à 1,8µg/g créat avec un maximum à 2,9 µg/g créat. Les niveaux les plus élevés étaient retrouvés au niveau de la CC (médiane à 1,3 et µg/g créat et valeur maximale à 2,9 µg/g créat) suivi par la maçonnerie (médiane à 0,73 µg/g créat et valeur maximale à 1,6 µg/g créat) (figure 4). Les niveaux des administratifs étaient beaucoup faible avec 83% des résultats inférieurs à la limite de quantification (LQ) et une valeur maximale à 0,76 µg/g créat.

Les facteurs influençant significativement les niveaux de CrU étaient les mêmes pour l'analyse uni-variée ou multi-variée. L'âge, le tabac, le port de protection respiratoire ou de

gants, l'ancienneté au poste ou le nombre de jours d'exposition n'avaient pas d'effet significatif sur les concentrations de CrU. La seule variable significative était le secteur d'activité, avec des niveaux de CrU significativement plus faibles pour le personnel de bureau que pour tous les autres secteurs, même après ajustement sur les variables âge et tabac.

3 - Phase 2b de l'étude

Description de la population 2b

Les 33 sujets travaillaient dans les secteurs suivants: 2 à la charge, 11 au four, 10 à la CC, 5 en maçonnerie et 5 à la maintenance. Les caractéristiques de la population 2b étaient voisines de la population 2 avec seulement 12 sujets qui portaient un masque respiratoire et ce moins de 10% du temps.

Concentrations atmosphériques du Cr(T) et du Cr(VI)

Sur les 4 prélèvements de la FI, les concentrations de Cr(T) étaient de 6.8, 20, 24, et 41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'aodiste, le couleur, le réparateur, et le fondeur respectivement, avec une proportion de Cr(VI) allant de 1 à 7%. Les résultats sans et avec FPA étant très proches pour le Cr(VI) total, soluble et insoluble, seuls les résultats sans FPA sont présentés (Tableau III). Les niveaux de Cr(VI) prélevés pendant 3 jours consécutifs variaient de 0.08 à 1.98 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, avec une moyenne de 0.41 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (MG) et une médiane de 0,40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. 8 valeurs étaient supérieures à la VLEP, dont 7 à la CC. Ce secteur était le plus exposé avec une MG (min-max) de Cr(VI) de 1.1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0.21-1.98), soit des niveaux 2 fois plus élevés que ceux de la maintenance et 10 fois plus que ceux de la charge (figure 5a). Les concentrations de la maçonnerie variaient entre près de 10 à 50 % de la VLEP.

Le Cr(VI) soluble était majoritaire représentant en moyenne 73% du Cr(VI) avec une variation de 48 à 79% selon les secteurs (Tableau III). La proportion de Cr(VI) soluble la plus

faible se retrouvait dans le secteur charge, alors que pour tous les autres secteurs elle était comprise entre 68 et 79%. Toutefois, les oxycoupeurs que ce soit au niveau de la charge ou de la CC avaient une proportion de Cr(VI) soluble plus faible autour de 40 à 50% (Tableau III).

Concentrations de CrU en FSFP

Sur les 33 sujets inclus, un couleur a été exclu de l'analyse du fait d'une créatinine trop élevée. Les concentrations de CrU variaient de 0.1 et 2.89 µg/g créat avec une MG à 0.65 µg/g créat et 4 valeurs supérieures à 1.8 µg/g créat.

Les concentrations de CrU dans le secteur CC (MG = 1.32 µg/g créat ; min-max: 0.37-2.89 µg/g créat) étaient 2.5 à 5 fois supérieures à celles des autres secteurs (figure 5b). Le deuxième secteur le plus exposé était la maintenance (MG = 0.57 µg/g créat; min-max: 0.19-0.9 µg/g créat). Les secteurs maçonnerie et four étaient moins exposés avec des MG autour de 0.51 µg/g créat (max: 0.91 µg/g créat). Enfin, le secteur charge était là encore le moins exposé avec une MG de 0.24 µg/g créat (maximum: 0.59 µg/g créat) soit de l'ordre de la population générale (P95: 0.54 µg/g créat) [3].

Corrélation entre les concentrations atmosphériques de Cr(VI) et les concentrations de CrU

Les concentrations de CrU en FSFP étaient bien corrélées à la moyenne des concentrations atmosphériques de Cr(VI) des 3 jours précédents ($R^2 = 0.763$, $p < 0,001$) (figure 6), avec une meilleure corrélation pour le Cr(VI) soluble ($R^2 = 0.777$, $p < 0,001$) que pour le Cr(VI) insoluble ($R^2 = 0.662$, $p < 0,001$). L'équation de la droite de régression entre les variables lnCrU et lnCr(VI) s'écrivait: $\text{LnCrU} = 0.135 + 0.612 * \text{Ln Cr(VI)}$.

Dans cette équation, les variables CrU et Cr(VI) sont exprimées en µg/g créat et µg/m³ respectivement.

Ainsi, pour une valeur de Cr(VI) atmosphérique de 1 µg/m³ correspondant à la Valeur Limite d'Exposition Professionnelle sur 8H (VLEP-8H), la valeur de CrU calculée est de 1.14 µg/g

créatinine. De plus, les valeurs de Cr(VI) permettent d'expliquer 60% des valeurs de CrU ($R^2 = 0,58$).

4 - Phase 3 de l'étude

Descriptive de la population 3

Sur les 49 salariés inclus dans la phase 3, 11 sujets ont été exclus de l'analyse: 7 car leur échantillon urinaire avait été collecté après le début de leur poste de travail et 4 du fait de valeurs extrêmes de la créatinine.

Au total, 38 hommes d'âge moyen de 40,2 ans ont été inclus dans l'analyse. 51% étaient des fumeurs et 56% d'entre eux fumaient au moins 10 cigarettes par jour. L'ancienneté moyenne dans le secteur d'activité était de 9 ans. 21 sujets appartenaient au secteur CC, 6 au secteur WE, 5 au secteur four, 3 au secteur maçonnerie, et un au secteur bureau.

Concentrations de CrU après 15 jours de non-exposition (CrUT0)

Sur les 38 concentrations de CrUT0, seules 2 étaient inférieures à la LQ. Elles ont été remplacées par la valeur LQ/2. Après 15 jours de non exposition, la MG des niveaux de CrUT0 était de 0.62 ± 0.42 $\mu\text{g/g}$ créat (Tableau IV). Les opérateurs de la CC et de la maçonnerie présentaient les valeurs les plus élevées avec une moyenne supérieure au 95^{ème} percentile de la population générale (Tableau IV). C'est également dans ces 2 secteurs que sont rencontrés les niveaux maximum avec 5 valeurs >1.14 $\mu\text{g/g}$ créat. Les opérateurs des autres secteurs avaient des résultats de l'ordre du 95^{ème} percentile de la population générale et étaient toujours < 0.65 $\mu\text{g/g}$ créat. En analyse univariée, les niveaux de CrUT0 n'étaient pas liés aux variables âge, tabac et ancienneté au poste mais étaient corrélés au secteur ($p = 0.011$), avec des niveaux plus élevés en CC.

Etude de la décroissance du CrU après arrêt de l'exposition

Dans la population 3, 25 sujets avaient eu un prélèvement au retour de vacances et un en FSFP lors des phases 1 ou 2 de l'étude. Leurs niveaux de CrUT0 étaient corrélés aux niveaux de CrUFSFP ($p < 0,000$). Mais aucune corrélation n'a été retrouvée entre le ratio CrUFSFP/CrU(T0) ou la différence CrUFSFP-CrUT0 et les variables tabac, âge, secteur, ancienneté au secteur ou à l'aciérie.

Parmi les 21 sujets considérés comme exposés au Cr(VI) (CrUFSFP $\geq 0.6 \mu\text{g/g}$ créat), les niveaux de CrUT0 étaient en moyenne pratiquement divisés par deux par rapport aux niveaux de FSFP mais seul un tiers des sujets revenait à un niveau de population non exposée (CrU $\leq 0.54 \mu\text{g/g}$ créat). Alors que la moitié des sujets qui avaient un CrUFSFP $< 1.2 \mu\text{g/g}$ créat en FSFP atteignaient cette valeur; seul un quart des sujets qui avaient un CrUFSFP $\geq 1.2 \mu\text{g/g}$ créat l'atteignaient. Enfin, pour les sujets qui avaient un CrUFSFP $> 1.2 \mu\text{g/g}$ créat, la moyenne des temps de demi-vie pouvait être estimée à 29 jours, alors qu'elle n'était que de 19 jours pour ceux qui avaient un CRUFSFP $\leq 1.2 \mu\text{g/g}$.créat (figure 7).

Discussion

Un des objectifs de cette étude était de caractériser l'exposition au Cr des travailleurs d'une aciérie produisant des aciers inoxydables. Nous avons ainsi étudié les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol généré au cours du process, et notamment les concentrations et pourcentages des différents composés du Cr, la solubilité du Cr(VI), ainsi que la taille des particules. La concentration en Cr(T) variait en moyenne de 6 à 40 $\mu\text{g/m}^3$ avec une valeur maximale atteinte de 150 $\mu\text{g/m}^3$. Le Cr était présent sous différents états de spéciation mais la forme hexavalente était la moins bien représentée, le Cr(VI) ne constituant que moins de 6% du Cr(T). Ces résultats sont comparables à ceux retrouvés en aciérie [23] ou dans le secteur du soudage [15][19], mais sont différents de ceux du chromage électrolytique et de la peinture

à base de chromates, où le Cr(VI) représente la quasi-totalité du Cr [26]. La présence du Cr sous différents états de valence dont les proportions sont variables d'un secteur à un autre est un élément important qui justifie de mesurer le Cr(VI) en plus du Cr(T) dans le cadre de l'évaluation initiale des risques sanitaires.

Alors que les niveaux de Cr(VI) mesurés lors des phases 1 et 2b étaient en moyenne proches de 0.40 µg/m³ (MG), plus de 20 % des mesures étaient supérieures à la VLEP-8H française de 1µg/m³. Ces niveaux sont proches de ceux mesurés dans une aciérie en Finlande en 1993 [23]. Le Cr(VI) provient de l'oxydation du Cr métal contenu dans les métaux d'apport (ferraille, ferrochrome...) au niveau du bain de fusion du fait du traitement thermique et des réactions chimiques. Des études sont en cours au sein de l'entreprise pour identifier les facteurs déterminants de cette production. Il semblerait que celle-ci nécessite une température comprise entre 350 et 1100°C mais aussi la présence d'un environnement à la fois oxydant (> 5% O₂) et alcalin (présence de sodium, calcium ou potassium). Les niveaux retrouvés en aciérie sont globalement inférieurs à ceux rapportés dans le secteur du soudage bien que ceux-ci soient variables en fonction des procédés [16]. Ils sont aussi près de 10 fois inférieurs à ceux rapportés dans le chromage électrolytique (niveaux autour de 5µg/m³) [13], et très inférieurs à ceux mesurés dans le secteur de la production de chromates ou de la peinture aéronautique (niveaux > 10 - 30 µg/m³) [12][22].

De plus, 20 à 100 % du Cr(VI) se trouvait sur des particules < 5 µm soit des particules susceptibles d'atteindre la région alvéolaire ce qui est là encore en accord avec les études précédentes. Dans la production de ferrochrome, ces agglomérats de diamètre < 1 µm sont constitués d'un noyau ferreux associé à du Cr et du Ni qui est recouvert par une fine couche de scories ou de zinc, et sont insolubles dans les environnements biologiques [23]. Dans les fumées de soudage, la taille des particules est également très fine (diamètres médians de l'ordre de 10-45 nm) [27]; alors que les aérosols générés dans le secteur du chromage présentent un diamètre supérieur, allant de 0,5-6 µm pour le chromage décoratif [13][28] à 10-15 µm pour le chromage dur [29]. Enfin, dans le secteur de la peinture aéronautique le

Cr(VI) se trouve majoritairement sur des particules $> 10 \mu\text{m}$, ce qui explique que moins de 2% du Cr(VI) soit susceptible d'atteindre la région alvéolaire, ce dernier se déposant majoritairement au niveau des voies aériennes supérieures [26]. Les mécanismes de clairance n'étant pas les mêmes selon l'étage de l'arbre respiratoire, l'absorption sera différente, tout comme la localisation des pathologies associées à l'exposition au Cr(VI) dans ces différents secteurs.

Bien que la plupart des postes de l'aciérie présentait une exposition majoritaire aux formes solubles (75% du Cr(VI)), ce résultat était cependant variable selon les activités. En effet, une proportion plus importante de composés insolubles ($> 50\%$) a été retrouvée aux postes de meuleur, d'oxycoupeur et de chaudronnier. Globalement, la solubilité du Cr(VI) au niveau de l'aciérie était assez proche de celle retrouvée dans les fumées de soudage, où la fraction soluble du Cr(VI) représente 80-90% du Cr(VI) total [15]. Ces fumées de soudage sont constituées de CrO_3 et de chromates plus ou moins solubles (Na_2CrO_4 , K_2CrO_4 , ZnCrO_4 ...) [30]. Alors que le Cr(VI) est présent en quasi-totalité sous forme soluble (Cr_2O_3) au niveau du chromage électrolytique, l'utilisation de chromates (ex : chromate de strontium) dans le secteur de la peinture aéronautique expose essentiellement les opérateurs à des composés insolubles. Ainsi en aciérie, le Cr se trouverait sous une forme physico-chimique proche de celle retrouvée dans les fumées de soudage mais différente de celle du chromage électrolytique et de celle de la peinture aéronautique. Cependant, peu d'étude ont analysé séparément les composés solubles et insolubles du Cr(VI) en milieu professionnel. Ceci s'explique par le fait que les techniques d'analyse permettant l'extraction successive des composés du Cr(VI) en fonction de leur solubilité sont relativement récentes et peu utilisées en routine. Il est donc important de confirmer ces résultats d'autant que des variations peuvent exister en fonction des activités professionnelles, de la teneur en Cr du produit fabriqué (de 8 à 25% en aciérie) et du moment de prélèvement.

Du fait des différences physicochimiques de l'aérosol de Cr entre l'aciérie et le chromage électrolytique, il n'est pas possible d'utiliser la VLB définie pour ce secteur comme l'a

souligné l'ANSES (ANSES, 2014) [3]. Nous avons de ce fait déterminé une VLB pour l'aciérie à partir de la droite de régression déterminée entre les niveaux de CrU et les concentrations atmosphériques de Cr(VI). Pour une VLEP-8H de $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, la VLB calculée est de $1.14\ \mu\text{g}/\text{g}$ créat alors qu'elle est de $1.8\ \mu\text{g}/\text{g}$ créat pour le chromage électrolytique (ANSES, 2014) [3]. Ce calcul a été possible car les sujets de notre l'étude ne portaient que très peu un masque respiratoire alors qu'ils portaient tous une combinaison intégrale et des gants. La forte corrélation retrouvée entre le CrU et les niveaux atmosphériques moyens de Cr(VI) des 3 jours précédant le recueil urinaire s'expliquait par l'importance de la fraction soluble du Cr(VI). Cette VLB de $1.14\ \mu\text{g}/\text{g}$ créat n'est applicable que pour des secteurs d'activité où le Cr est présent sous une forme mixte en termes de spéciation et de solubilité pour le Cr(VI). Par ailleurs le CrU, en plus d'être fortement corrélé au Cr(VI) atmosphérique, présentait une variabilité inter-individuelle plus élevée que ce dernier avec inversement une variabilité intra-individuelle plus faible. Tout ceci permet de recommander le CrU dans la surveillance biologique de l'exposition professionnelle au Cr(VI) des travailleurs des aciéries d'aciers inoxydables. Comme pour le chromage électrolytique, le prélèvement de CrU doit être réalisé en FSFP car les niveaux de CrU augmentent pendant le poste et tout au long de la semaine de travail, avec un maximum en FSFP.

Au retour du week-end, les niveaux restaient supérieurs à ceux de la population générale tout en étant variables en fonction de facteurs intra-individuels mais surtout inter-individuels. En effet, les caractéristiques physico-chimiques de l'aérosol, telles la spéciation et surtout la solubilité du Cr influencent l'absorption, la cinétique et la distribution du Cr dans l'organisme [31]. Dans notre étude, les couleurs de la CC fortement exposés à des composés solubles présentaient d'importantes variations du CrU sur le poste et la semaine de travail. A l'inverse, le chaudronnier, plus exposé aux formes insolubles du Cr(VI), présentait peu de variation du CrU sur la semaine de travail malgré une exposition respiratoire importante au Cr(VI). Les formes solubles du Cr(VI) seraient ainsi à l'origine d'une première phase d'élimination rapide du Cr, comme ceci a été montré chez les chromeurs exposés au Cr(VI) soluble où des

variations importantes et rapides du CrU ont été décrites dès le début de l'exposition [13]. Après cette phase d'élimination rapide, surviendrait une phase d'élimination plus lente en lien avec la présence de formes insolubles du Cr(VI) qui auraient une rétention pulmonaire plus longue et ainsi un retard d'absorption et d'élimination. Ceci explique que des variations plus modérées des niveaux de CrU soient retrouvées chez les soudeurs [19], et qu'elles soient même absentes chez les peintres en aéronautique malgré des expositions élevées aux formes insolubles de Cr(VI) pouvant atteindre 10 µg/m³ [21]. L'élimination retardée du Cr urinaire lors de l'exposition à des formes insolubles explique que les niveaux de CrU du jour soient influencés par les expositions des jours et des semaines précédentes. Il est de ce fait normal que les niveaux urinaires de CrU mesurés en FP n'aient pas été corrélés aux concentrations atmosphériques de Cr(VI) mesurées le même jour lorsqu'on intégrait dans le modèle le CrUDP (phase 1).

Un autre facteur pouvant expliquer les variations inter-individuelles des niveaux urinaires de Cr est l'importance de l'absorption cutanée en lien avec une insuffisance de protection, le Cr(VI) étant reconnu comme pouvant traverser la barrière cutanée (mention peau reconnue par l'ANSES) [1][2][3]. Dans notre étude, le seul individu qui n'a pas porté de gants pendant son poste de travail est également celui qui a présenté la plus grande augmentation de CrU entre la fin d'un poste et le début du poste suivant, comme ceci a été décrit dans le secteur du chromage électrolytique [32].

Après 15 jours de non exposition, 2/3 des sujets présentaient toujours des niveaux de CrU supérieurs à ceux de population non exposée, et l'élimination était d'autant plus rapide que les concentrations de CrU mesurées en FSFP étaient plus élevées. Ceci est cohérent avec les temps de demi-vie d'élimination, rapide de 65h puis lente de 24 jours, publiés chez les chromeurs [32]. L'élimination du Cr serait bi voire même tri-phasique puisque des temps d'élimination encore plus longs ont été rapportés chez des soudeurs retraités [33]. En effet, leurs niveaux de CrU mesurés 4 ans après le départ en retraite étaient toujours supérieurs à deux fois ceux de la population générale.

Dans notre étude, la médiane des niveaux de CrU mesurés en FSFP chez les opérateurs de production inclus lors des phases 1 et 2 était de 0.5 µg/g créat (max : 3,49 µg/creat) mais 22% des valeurs dépassaient la VLB calculée de 1.14 µg/g créat. Ces niveaux sont plus faibles que ceux mesurés en 1993 dans une aciérie finlandaise (moyenne de 1.5 µg/g créat) où des niveaux maximum élevés ont pu être rapportés (>12 µg/g créat) [23], cette différence s'expliquant probablement par l'amélioration de la prévention dans les aciéries durant ces 20 dernières années. Ces niveaux sont également moindres que ceux retrouvés dans les récentes études conduites dans les secteurs du chromage [14]. Ils sont par contre globalement comparables à ceux rapportés dans le soudage par des études récentes [18], bien que des niveaux plus élevés puissent être mesurés lors du soudage manuel à arc [17]. Ces niveaux sont en revanche plus élevés que ceux mesurés chez les peintres utilisant des chromates insolubles malgré des expositions atmosphériques importantes [21].

Le seul facteur influençant de façon significative les niveaux de CrU est le secteur d'activité, avec des expositions plus importantes au niveau du secteur CC et du poste de chaudronnier. Pour la CC, les conditions de travail au niveau de la plateforme de 19 mètres où évoluent les couleurs et les pontiers sont tout à fait propices à la genèse et à l'accumulation de Cr(VI). En effet, cette zone de travail réunit les conditions thermiques (refroidissement des blooms à l'eau dans la filière de coulée continue) et chimiques (présence d'un environnement oxydant et alcalin) nécessaires à l'oxydation du Cr, elle est aussi fortement polluée en poussières qui jouent le rôle de vecteur. Il semblerait que la pollution de cette zone provienne également de l'eau de refroidissement des outils qui est fortement contaminée en Cr(VI) et pulvérisée, à l'origine d'aérosols chargés en Cr(VI). De plus, la zone présente une configuration qui favorise la concentration des polluants particuliers et des gouttelettes (tour s'élevant à 21 mètres et absence de dispositif de captation des émissions et de ventilation générale). Enfin, les opérateurs ont une proximité importante avec le bain de fusion. Des réflexions techniques sont en cours pour éviter la formation de Cr(VI) en éliminant une poudre de coulée pouvant jouer le rôle de catalyseur et en installant une station de déchromatation des eaux de

refroidissement. De plus, un système de captation des émissions et l'automatisation de certaines tâches devraient être mis en place. Au niveau du chaudronnier, l'identification des phases les plus exposantes est en cours mais l'entretien et le stockage de son masque ventilé ont été améliorés.

En termes de prévention, le port du masque respiratoire doit aussi être amélioré d'autant que son efficacité a été démontrée chez des soudeurs où il a permis de diminuer de 34% les niveaux de CrU [34]. Cependant dans les aciéries les conditions de travail (température élevée, nécessité de communication, charge physique..) sont un frein au port de cet EPI.

En revanche, le tabac n'influçait ni les niveaux de CrU mesurés en période travaillée ni ceux mesurés en période non travaillée, ce qui est cohérent avec la littérature, notamment chez les soudeurs [35]. L'âge n'était pas non plus un facteur déterminant des niveaux de CrU. En effet, ce facteur semble influencer les niveaux de CrU uniquement pour les sujets à partir de 55 ans [36], or la population de notre étude était relativement jeune avec un âge maximal de 58 ans.

Conclusion

Du fait de la complexité de l'aérosol de Cr et de la variabilité de toxicité de ses différents composés, il est très intéressant dans le cadre de l'évaluation initiale des risques professionnels de mesurer, en plus du CrT atmosphérique, le Cr(VI) et d'étudier la solubilité de ses composés. Notre étude nous permet de proposer une VLB pour le CrU mesuré en FSFP de 1,14 µg/g créat dans les aciéries inoxydables. Cette valeur est plus faible que celle de 1.8 µg/g créat proposée par l'ANSES pour le secteur du chromage. Ceci s'explique par le fait que les composés du Cr(VI) générés lors de la production d'aciers inoxydables sont moins solubles que ceux présents dans l'aérosol d'acide chromique produit par le chromage électrolytique.

L'amélioration de la prévention individuelle mais surtout collective dans ce secteur s'impose,

d'autant que plusieurs cancérigènes pulmonaires coexistent aux postes de travail. Cette co-exposition, associée au fait que les effets cancérigènes attendus avec les composés insolubles du Cr(VI) soient retardés dans le temps, rendent l'évaluation du risque cancérigène particulièrement difficile. Les données rassurantes des quelques études épidémiologiques conduites en aciérie doivent être considérées avec prudence car l'exposition était rarement mesurée et la survenue tardive des pathologies est un écueil majeur de ce type d'étude [9][10]. La prévention de l'exposition au Cr(VI) dans les aciéries doit en conséquence répondre au principe ALARA (As Low As Reasonably Achievable) applicable pour tous les cancérigènes.

BIBLIOGRAPHIE

[1] Hoet P.

Chrome et composés. EMC - Pathologie professionnelle et de l'environnement 2015;10(3):1-11.

[2] Lauwerys R.

Chrome. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 5 ed. Issy-les-Moulineaux : Masson, 2007:240-260.

[3] ANSES.

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Evaluation des indicateurs biologiques d'exposition et recommandation de valeurs biologiques pour le Chrome VI et ses composés. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort : Anses; 2017.

[4] IARC.

Arsenic, metals, fibres and dusts. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol 100. Lyon : IARC; 2012. p. 147-67.

Disponible sur : <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-9.pdf>.

[5] NIOSH.

Criteria for for a recommended standard. Occupational exposure to hexavalent chromium. Department of health and Human Services. Centers for disease Control and Prevention. Atlanta : NIOSH; 2013.

Disponible sur: <https://www.cdc.gov/niosh/topics/hexchrom/default.html>
et https://www.cdc.gov/niosh/docs/2013-128/pdfs/2013_128.pdf

[6] ECHA.

Substance information. Chromium trioxyde. Helsinki ; 2017.

Disponible sur : <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.014.189>

[7] Testud F.

Toxicologie médicale professionnelle et environnementale. Chrome. Paris: ESKA, 2012:231-260.

[8] INERIS.

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Chrome et ses composés. Verneuil-en-Halatte : INERIS; 2011.

Disponible sur : <http://www.ineris.fr/substances/fr/>

[9] Moulin JJ, Clavel T, Roy D, Dananché B, Marquis N, Févotte J, Fontana JM.

Risk of lung cancer in workers producing stainless steel and metallic alloys. *Int Arch Occup Environ Health* 2000;73(3):171-180.

[10] Huvinen M, Pukkala E.

Cancer incidence among Finnish ferrochromium and stainless steel production workers in 1967-2011: a cohort study. *BMJ* 2013;3(11): e003819.

Disponible sur : <http://bmjopen.bmj.com/content/3/11/e003819.info>.

[11] ANSES.

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Les composés du chrome hexavalent. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort: Anses; 2010.

[12] Yan L, Jia G, Zhang J, He PP et al.

The correlation between personal occupational exposure to soluble chromate and urinary chromium content. *Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi* 2006;40(6):386-9.

[13] Pierre F, Diebold F, Baruthio F.

Biomonitoring of two types of chromium exposure in an electroplating shop. *Int Arch Occup Environ Health* 2008;81(3):321-9.

[14] Beattie H, Keen C, Coldwell M and al.

The use of bio-monitoring to assess exposure in the electroplating industry. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2017;27(1):47-55.

[15] Yoon CS, Paik NW, Kim JH.

Fume generation and content of total chromium and hexavalent chromium in flux-cored arc welding. *Ann Occup Hyg* 2003;47(8):671-80.

[16] Carsat pays de la Loire.

Le chrome VI en milieu de travail: Partenariat Services de Santé au Travail. Carsat Pays de la Loire: Nantes cedex; 2013.

Disponible sur :

https://www.carsat-pl.fr/telechargements/pdf/entreprises/risque_chimique_chrome_6.pdf

- [17] Stridsklev IC, Schaller KH, Langård S.
Monitoring of chromium and nickel in biological fluids of stainless steel welders using the flux-cored-wire (FCW) welding method. *Int Arch Occup Environ Health* 2004;77(8):587-91.
- [18] Persoons R, Arnoux D, Monssu T et al.
Determinants of occupational exposure to metals by gas metal arc welding and risk management measures: a biomonitoring study. *Toxicol Lett* 2014;231(2):135-41.
- [19] Scheepers PT, Heussen GA, Peer PG, Verbist K, Anzion R, Willems J.
Characterisation of exposure to total and hexavalent chromium of welders using biological monitoring. *Toxicol Lett* 2008;78:185-90.
- [20] Vitayavirasuk B, Junhom S, Tantisaeranee P.
Exposure to lead, cadmium and chromium among spray painters in automobile body repair shops. *J Occup Health* 2005 Nov;47(6):518-22.
- [21] Lovreglio P, D'Errico MN, Basso A et al.
A pilot risk assessment study of strontium chromate among painters in the aeronautical industry. *Med Lav* 2013;104(6):448-59.
- [22] Bennett JS, Marlow DA, Nourian F, Breay J, Hammond D.
Hexavalent chromium and isocyanate exposures during military aircraft painting under crossflow ventilation. *J Occup Environ Hyg* 2016;13(5):356-71.
- [23] Huvinen M, Kiilunen M, Oksanen L, Koponen M, Aitio A.
Exposure to chromium and its evaluation by biological monitoring in the production of stainless steel. *Occup med Toxicol* 1993;3:205-216.
- [24] INRS.
Fiche métropol Chrome VI M-43. Paris : INRS; 2016.
Disponible sur : www.inrs.fr/metropol - Chrome VI M-43
- [25] Martin Remy A, Wild P.
Bivariate Left-Censored Measurements in Biomonitoring: A Bayesian Model for the Determination of Biological Limit Values Based on Occupational Exposure Limits. *Ann Work Expo Health* 2017;61(5):515-527.

- [26] Sabty-Daily RA, Harris PA, Hinds WC, Froines JR.
Size distribution and speciation of chromium in paint spray aerosol at an aerospace facility. *Ann Occup Hyg* 2005;49(1):47-59.
- [27] Miettinen M, Torvela T, Leskinen JT.
Physicochemical Characterization of Aerosol Generated in the Gas Tungsten Arc Welding of Stainless Steel. *Ann Occup Hyg* 2016;60(8):960-8.
- [28] Kuo HW, Lai JS, Lin TI.
Concentration and size distribution of airborne hexavalent chromium in electroplating factories. *Am Ind Hyg Assoc J* 1997;58(1):29-32.
- [29] Chen JH, Guo YL, Tsai PJ, Su LF.
Use of inhalable Cr+6 exposures to characterize urinary chromium concentrations in plating industry workers. *J Occup Health* 2002;44:46-52.
- [30] Ricaud M.
Département expertise et conseils techniques, INRS. Aide mémo-technique. Les fumées de soudage et des techniques complexes. INRS : Paris; 2012.
Disponible sur : www.inrs.fr/dms/inrs/CataloguePapier/ED/TI-ED-132/ed6132.pdf
- [31] Minoia C, Cavalleri A.
Chromium in urine, serum and red blood cells in the biological monitoring of workers exposed to different chromium valency states. *Sci Total Environ* 1988;71(3):323-327.
- [32] Lindberg E, Vesterberg O.
Urinary excretion of chromium on chromeplaters after discontinued exposure. *Am J Ind Med* 1989;16(5):485-492.
- [33] Welinder H, Littorin M, Gullberg B, Skerfving S.
Elimination of chromium in urine after stainless steel welding. *Scand J Work Environ Health* 1983;9(5):397-403.
- [34] Weiss T, Pesch B, Lotz A et al.
Levels and predictors of airborne and internal exposure to chromium and nickel among welders. Results of the WELDOX study. *Int J Hyg Environ Health* 2013;216:175-83.

[35] Edme JL, Shirali P, Mereau M et al.

Assessment of biological chromium among stainless steel and mild steel workers in relation to welding process. *Int Arch Occup Environ Health* 1997;70:237-242.

[36] Fréry N, Saoudi A, Garnier R, Zeghnoun A, Falq G.

Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement. Saint-Maurice: Institut de veille sanitaire; 2011.

Disponible sur : <http://www.invs.sante.fr>.

Table I: Urinary (CrU in µg/g creat) and airborne (Cr(VI) in µg/m³) chromium concentration from the first day (D1) to the fourth day (D4) of the working week for the 10 workers (S1-10) (Part 1)

CODE	CrU (µg/g créat)	Cr(VI) without FPA (µg/m ³)
Activity-Workstation	BWpreS–EWpostS	D1-D2-D3-D4
	Max (sample)	Max (sample)
S1	0.97 – 0.75	Ø – 0.19 – 0.15 – 0.13
Furnace-EAF operator	0,97 (D1preshift)	0.19 (D2)
S2	NV – 3.12	Ø – 1.11 – 1.29 – 0.38
CC-caster	3.49 (D3postshift)	1.29 (D3)
S3	1.36 – 1.66	Ø – 0.92 – 1.21 – 0.59
CC-caster	1,66 (D4postshift)	1.21 (D3)
S4	0.48 – 0.85	Ø – 0.42 – 0.32 – 0.18
CC-firebrick layer	1,06 (D2postshift)	0.42 (D2)
S5	1.13 – 1.83	Ø – 0.10 – 0.23 – 0.14
CC-firebrick layer	2.84 (D3preshift)	0.23 (D3)
S6	NV – 1.75	Ø – 0.77 – 0.67 – 0.14
CC-deburring man	1.82 (D2postshift)	0.77 (D2)
S7*	NV – 1.11	Ø – 0.13 – 0.29 – 0.13
CC-deburring man	1.11 (D4postshift)	0.29 (D3)
S8	2.84 – 2.59	Ø – 0.60 – 0.39 – 0.53
RL-sheet metal worker	3.44 (D2postshift)	0.60 (D2)
S9**	0.36 – 1.59	0.16 – 1.13 – 0.86 - Ø
Grinding-grinder	1,59 (D3postshift)	1.13 (D2)
S10**	0.73 – 0.70	0.26 – 1.20 – 0.15 - Ø
Grinding-grinder	1.15 (D2postshift)	1.20(D2)

*= samples at D1pre-shift, D4 pre-shift and post-shift; **= urinary and air samples from D1 to D3; EAF = electric arc furnace; CC = continuous casting; RL = refractory lining; NV = not valid; BWPreS = Beginning of week - Pre-shift; EWPostS = End of Week - Postshift

Table II: Airborne hexavalent chromium (Cr(VI)) concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) by sector of activity and job (part 1)

Sector of activity	Job	N	Cr(VI)*	N	Soluble Cr(VI)*	Insoluble Cr(VI)*
			GM		GM [min-max]	GM [min-max]
			[min-max]		%** Mean[min-max]	%***Mean[minmax]
All		30	0.36 [0.10-1.29]	26	0.26 [0.08-1.11] 77% [43-100]	0.06 [0.02-0.60] 19% [6-57]
Furnace	EAF operator	3	0.15 [0.13-0.19]	3	0.12 [0.08-1.17] 76% [61-89]	0.03 [0.02-0.05] 20% [10-39]
CC	All	18	0.36 [0.10-1.29]	18	0.29 [0.08-1.38] 82% [61-100]	0.06 [0.02-0.35] 17% [6-39]
	Firebrick layer	6	0.21 [0.10-0.42]	6	0.19 [0.10-0.38] 90% [81-100]	0.03 [0.02-0.06] 13% [6-19]
	Deburring man	6	0.27 [0.13-0.77]	6	0.21 [0.09-0.66] 79% [66-90]	0.04 [0.03-0.11] 17% [9-30]
	Caster	6	0.84 [0.38-1.29]	6	0.64 [0.27-1.11] 76% [61-92]	0.17 [0.10-0.35] 20% [8-39]
Refractory lining	Sheet metal worker	3	0.49 [0.39-0.60]	3	0.31 [0.23-0.36] 63% [43-92]	0.14 [0.04-0.30] 28% [9-57]
Grinding	Grinder	6	0.44 [0.16-1.13]	2	0.29 [0.16-0.53] 68% [47-100]	0.11 [0.02-0.66] 26% [12-53]

* = without nominal protection factor ; %** = soluble Cr(VI) concentration x 100/ Cr(VI) concentration ; %*** = insoluble Cr(VI) concentration x 100/ Cr(VI) concentration ; EAF = electric arc furnace; CC= continuous casting; GM = geometric mean

Table III: Airborne hexavalent chromium concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) by sector of activity (part 2b)

Sector of activity	n	Cr(VI)* GM [Min-Max]	Soluble Cr(VI)* GM [Min-Max] %**[Min-Max]	Insoluble Cr(VI)* GM [min-max] %***[Min-Max]
All	33	0.41 [0.08-1.98]	0.30 [0.03-1.70] 73% [43-91]	0.10 [0.01-0.36] 23% [9-57]
Charge	2	0.10 [0.08-0.13]	0.05 [0.03-0.08] 48% [43-62]	0.04 [0.03-0.04] 44% [32-57]
Furnace	11	0.24 [0.11-0.48]	0.19 [0.07-0.36] 76% [64-91]	0.05 [0.01-0.12] 21% [9-30]
CC	10	1.1 [0.21-1.98]	0.83 [0.09-1.70] 76% [43-86]	0.23 [0.12-0.36] 21% [14-57]
Refractory lining	5	0.27 [0.17 -0.42]	0.19 [0.13-0.31] 68% [61-76]	0,08 [0,04-0,13] 31% [24-39]
Maintenance	5	0.52 [0.25-1.43]	0.4 [0.20-1.20] 79% [65-83]	0.11 [0.05-0.23] 20% [15-32]

* = without nominal protection factor; %** = soluble Cr(VI) concentration x 100/ Cr(VI) concentration; %*** = insoluble Cr(VI) concentration x 100/ Cr(VI) concentration; GM = geometric mean; CC = continuous casting

Table IV: Pre-shift urinary chromium concentration after 15 days of non-exposition (CrUT0) by sector of activity (part 3)

Sector of activity	N	CrUT0* (µg/g créat) GM [Min-Max]
All	38	0.62 [0.15-1.85]
Charge	1	0.31 [0.31]
Furnace	5	0.38 [0.15-1.64]
CC	21	0.84 [0.33-1.85]
Refractory lining	3	0.70 [0.45-1.66]
Grinding	1	0.45 [0.45]
WE	6	0.40 [0.18-0.55]
Office	1	0.60 [0.60]

CC = continuous casting; WE=Week-End; GM = geometric median; *urinary samples collected at pre-shift in the beginning of working week (BWpreS)

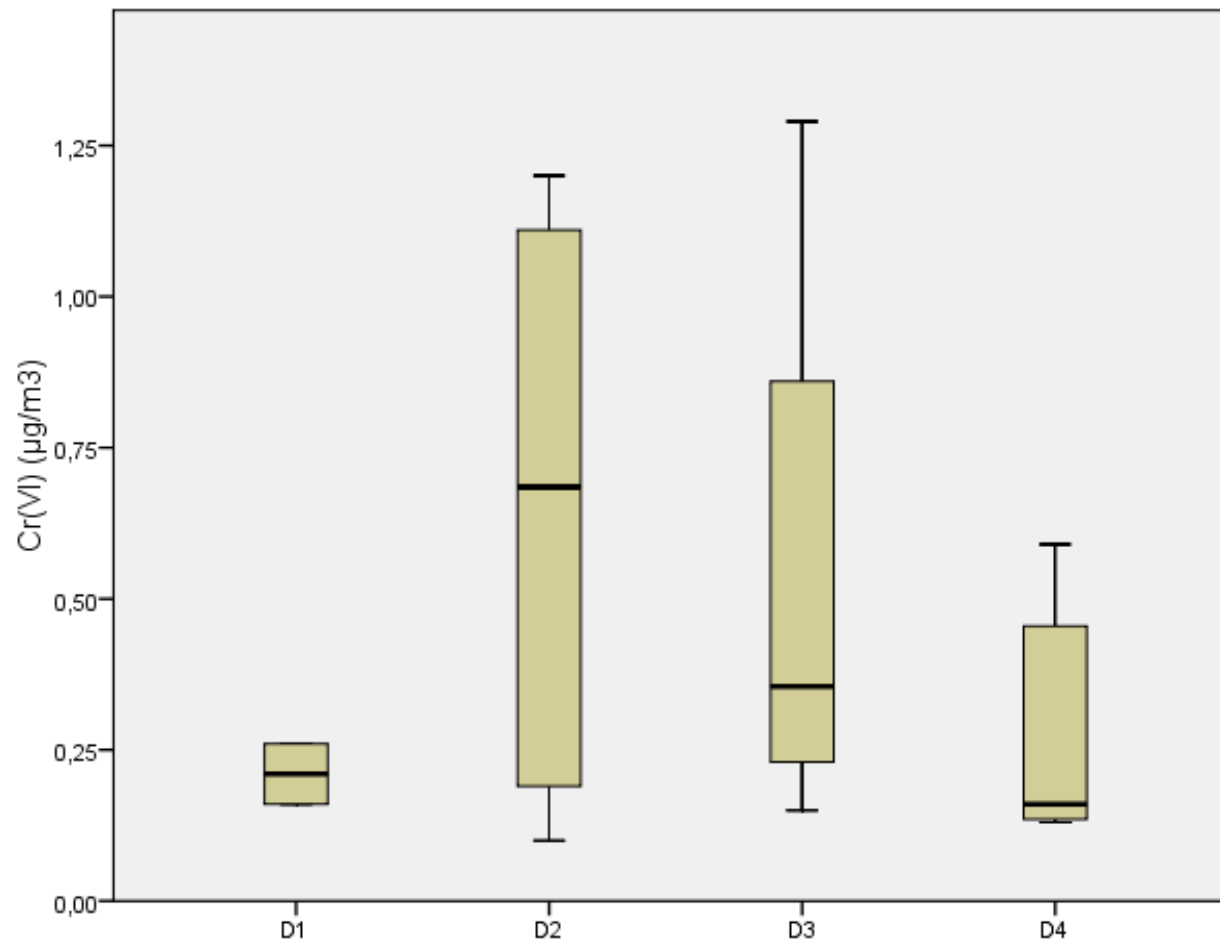


Figure 1: Airborne hexavalent chromium concentrations (Cr(VI) in µg/m³) during the working week (from the first day (D1) to the fourth day (D4)) (part 1)

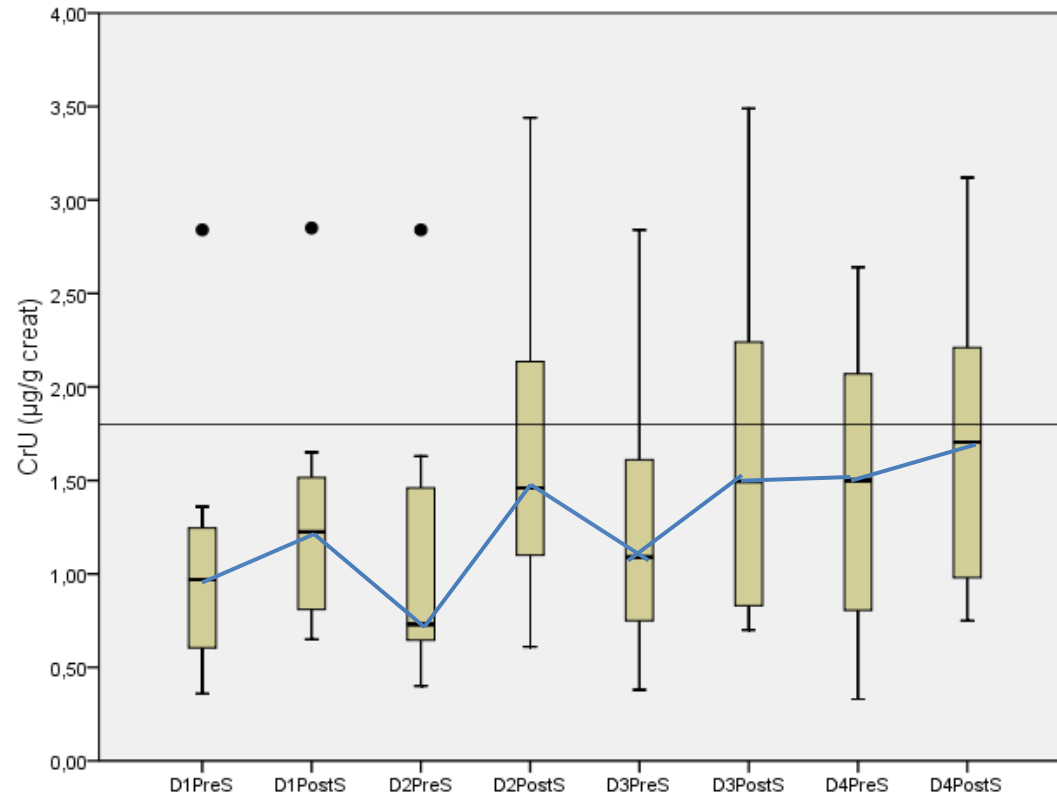


Figure 2: Pre-shift (PreS) and post-shift (PostS) urinary chromium concentrations (CrU in µg/g creat) for the ten workers during the working week (from the first day (D1) to the fourth day (D4)) (n=64 samples) (part 1)

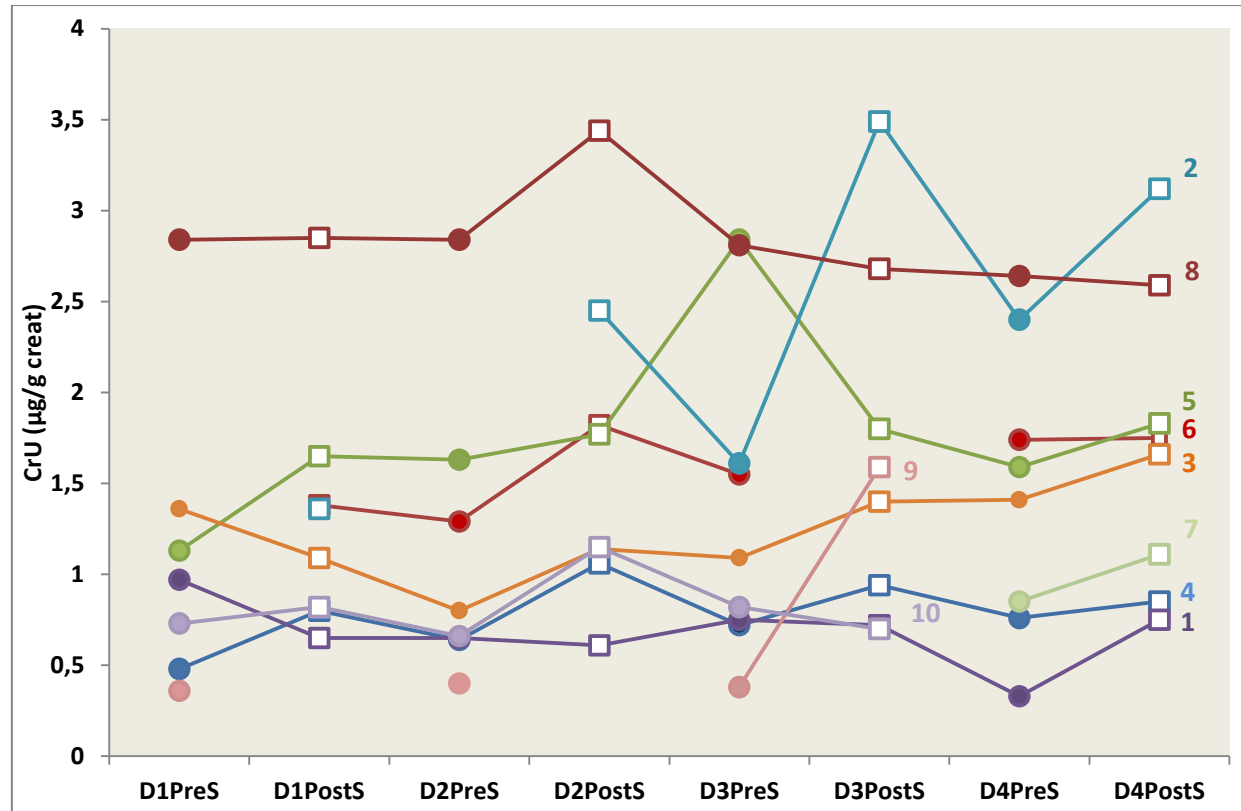
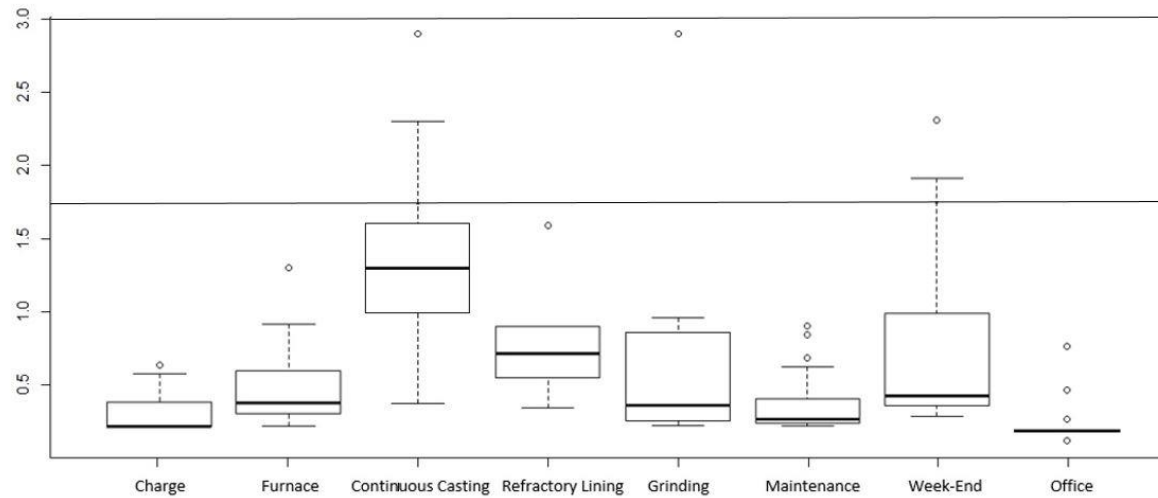


Figure 3: Individual profiles of the pre-shift (PreS) and post-shift (PostS) urinary chromium concentrations ($\mu\text{g/g creat}$) during the working week (from the first day (D1) to the fourth day (D4)) for the ten workers (Part 1).



*The black line represents the highest value ($\mu\text{g/g creat}$) that can take a result $<$ quantification limit (QL)
 †Effective by sector of activity: Charge (n=9), Furnace (n=26), Continuous Casting (n=17), Refractory Lining (n=8), Grinding (n=8), Maintenance (n=22), Week-End (n=12), Office (n=19)

Figure 4: Post-shift urinary chromium concentration collected at the end of the working week (CrU in EWpostS in $\mu\text{g/g creat}$) by sector of activity (Part 2, population 2)

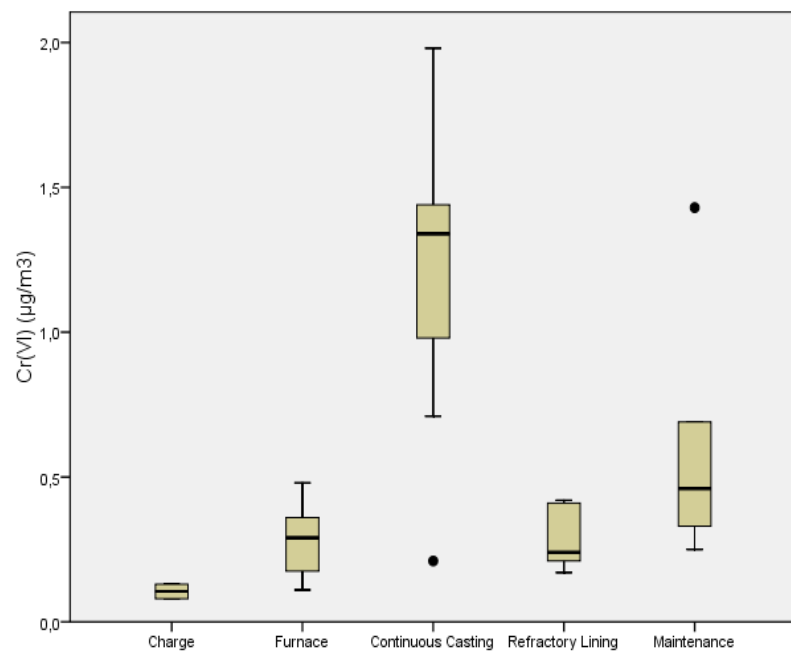


Figure 5a

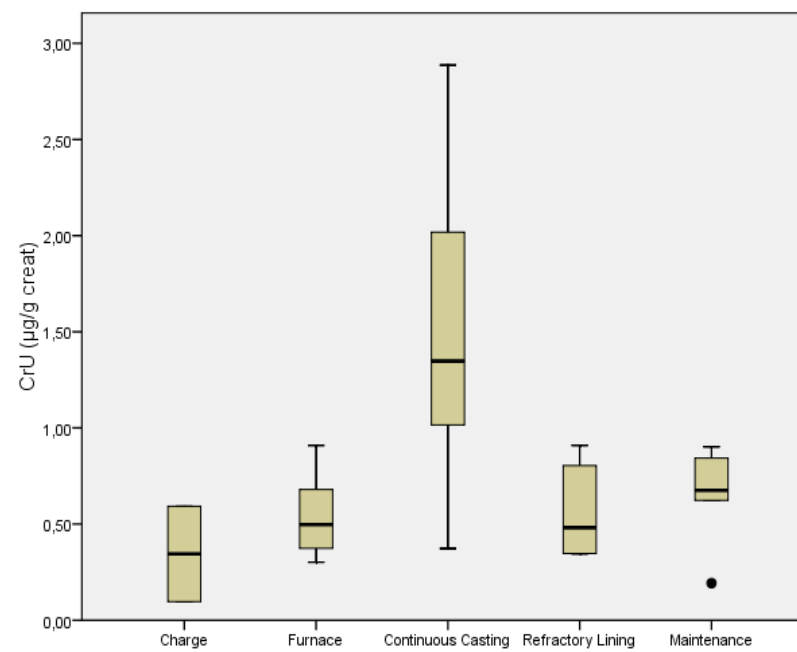


Figure 5b

Figure 5: Post-shift urinary chromium concentration collected at the end of the working week (CrU in EWpostS in µg/g creat) and airborne hexavalent chromium concentration (Cr(VI) in µg/m³) collected the last three days of the working week by sector of activity (population 2b, n=32)

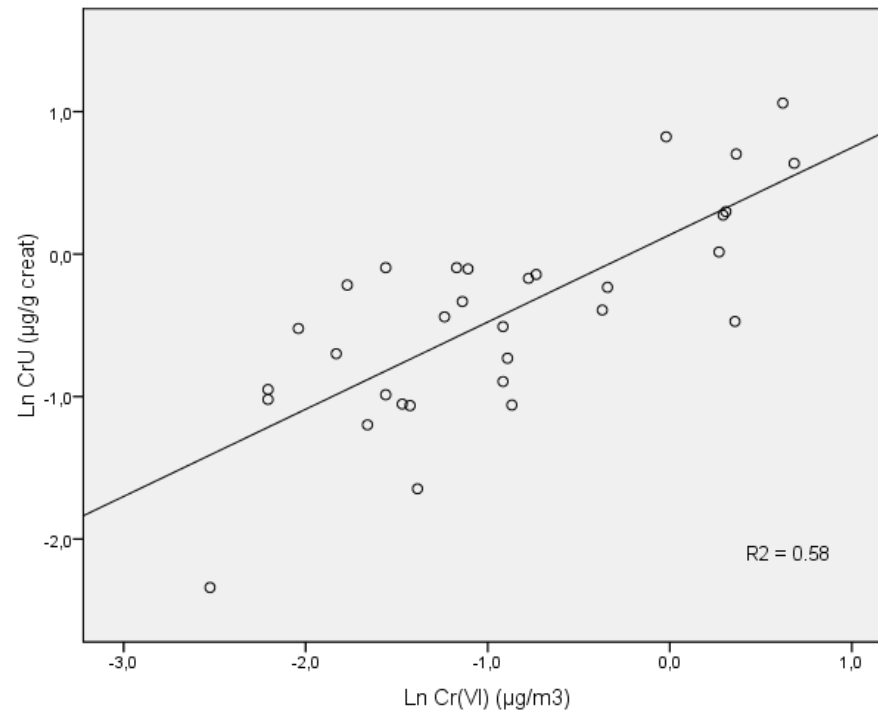


Figure 6: Relationship between post-shift urinary chromium concentrations (LnCrU) collected at the end of the working week (EWpostS) and Airborne hexavalent chromium concentrations (LnCr(VI)) collected during the last three days of the working week (population 2b)

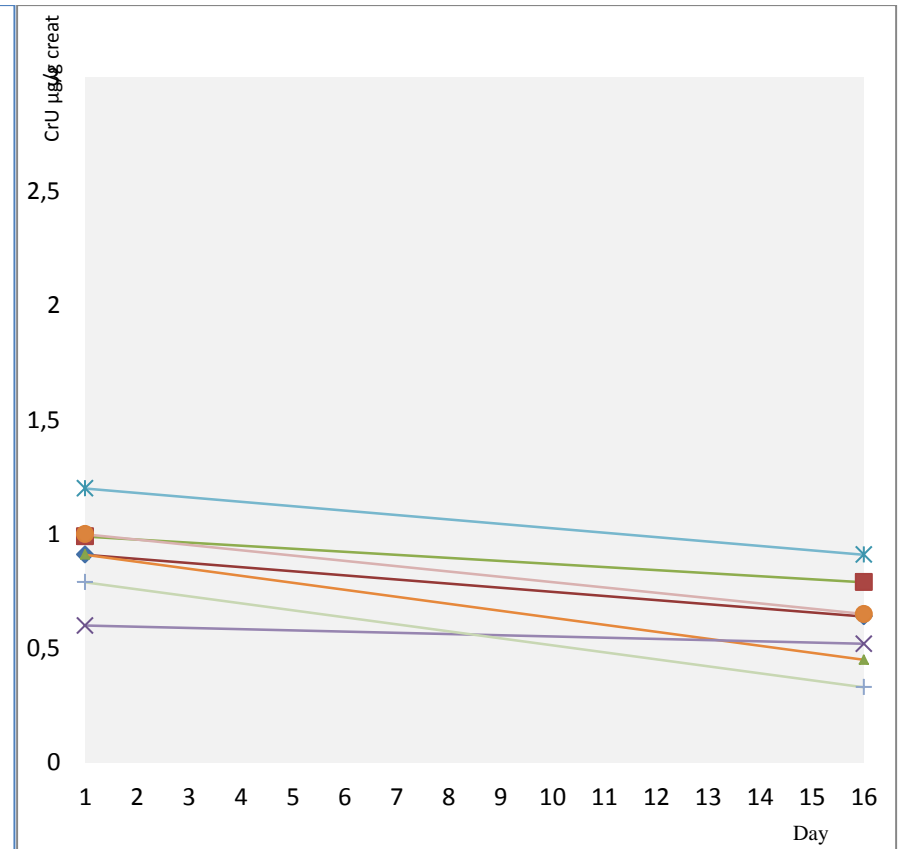
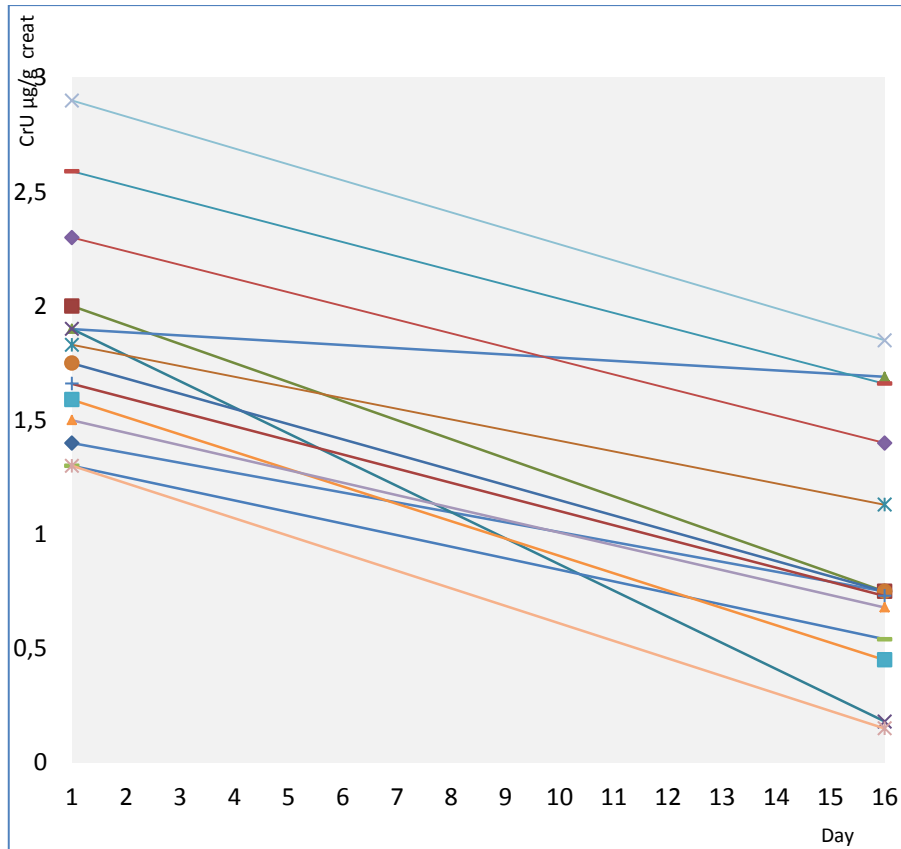


Figure 7a: Workers with EWpostS CrU > 1,2 µg/g creat (t1/2=19 days)

Figure 7b: Workers with EWpostS CrU > 0,6 and ≤ 1,2 µg/g creat (t1/2=29 days)

Figure 7: Decrease of urinary chromium concentrations (CrU in µg/g creat) between the end of the lastday of the working week (EWpostS) and the beginning of the first day of the working week (BWpreS) after 15 days of non-exposition (n =21)

V. RECOMMANDATIONS

V.1 RECOMMANDATIONS TECHNIQUES

Sur la base de cette étude, plusieurs recommandations de prévention peuvent être proposées. Ces recommandations seront une aide au médecin du travail dans le cadre de la prévention primaire où son rôle est capital. Bien plus qu'un simple conseiller de l'employeur, le médecin du travail initie et coordonne la coopération entre les acteurs de prévention internes et externes à l'entreprise (CARSAT, Experts en hygiène industrielle, Laboratoire de toxicologie...) en créant des liens entre ces différents experts et l'entreprise. Il aide à structurer les démarches de prévention et à proposer des organisations en matière de prévention qui soient pérennes et efficaces dans l'entreprise.

Les pistes de prévention primaires doivent bien prendre en compte les facteurs identifiés à ce jour comme favorisant la formation, la vectorisation ou l'accumulation du Cr(VI) au poste de travail: présence de poussières ou eau de refroidissement chargées, échelle de température comprise entre 350° et 1100°, présence d'alcalins et d'oxydants, défaut de ventilation...

Ces recommandations sont présentées selon les 9 grands principes généraux définis par l'Article L4121-2 du Code du Travail.

a) Eviter les risques

Eviter l'oxydation du Cr métal (CrO) en Cr(VI) en jouant sur les facteurs physico-chimiques nécessaires à l'oxydation du Cr.

Il pourrait s'agir de supprimer certains catalyseurs sodiques, et calciques présents par exemple dans les poudres de coulées. Des études sont nécessaires pour affiner la compréhension de la production du Cr(VI) dans les aciéries et déterminer précisément les facteurs physico-chimiques qui influencent l'oxydation du chrome en Cr(VI).

Il peut aussi s'agir de supprimer les tâches les plus exposantes telles que les opérations

d'agrafage, qui permettent aujourd'hui de diminuer le temps d'interruption entre deux coulées continues, en réfléchissant à des techniques alternatives.

L'enjeu est aussi celui de supprimer/substituer les autres cancérogènes pulmonaires présents dans l'aciérie: silice, HAP, FCR...

b) Évaluer les risques qui ne peuvent pas être évités

Ceci doit être fait en réalisant régulièrement des campagnes de mesures atmosphériques de Cr(VI) et de mesures urinaires de Cr, notamment après chaque changement de process, d'organisation du travail et mise en œuvre de nouvelles mesures préventives. Les intérêts de ces mesurages sont multiples: identifier les sources d'expositions et activités exposantes, étudier les conditions/facteurs influençant l'exposition et la diffusion des polluants, quantifier et comparer les niveaux d'expositions des différents postes de travail, mesurer l'efficacité des mesures de préventions collectives et individuelles, évaluer l'exposition globale des travailleurs et effectuer la traçabilité des expositions.

La répétition de ces mesures lors de la fabrication des différentes nuances serait également intéressante afin d'évaluer l'impact des teneurs en Cr de l'acier fabriqué sur les niveaux d'expositions des travailleurs.

L'utilisation de la métrologie atmosphérique fait appel à des mesures individuelles, ambiantes, sur 8h ou court terme. La biométrie présente deux avantages sérieux qui sont ceux d'intégrer toutes les voies d'exposition mais aussi d'être moins sujette aux variations intra-individuelles. Les études d'ergo-toxicologie ont également toute leur place dans cette évaluation.

L'évaluation des risques comprend également les mesurages atmosphériques et urinaires (quand des bio-marqueurs sont disponibles) des autres cancérogènes pulmonaires.

c) Combattre les risques à la source

C'est intégrer la prévention le plus en amont possible, notamment dès la conception des lieux

de travail, des équipements ou des modes opératoires. Le projet de restructuration de la coulée continue doit intégrer la prévention de l'exposition au Cr(VI) dès sa conception. L'objectif de réduction des expositions des travailleurs au Cr(VI) doit être pris en compte dans la restructuration des cabines (et donc des lieux de travail) et la réorganisation des postes de travail et des activités. Des systèmes de ventilation générale et de captage des polluants à la source devraient être intégrés au plan de réaménagement de la coulée-continue.

d) Adapter le travail à l'homme

Ceci fait par exemple référence à:

- la réduction de la charge physique des postes de travail afin de réduire l'hyperventilation (facteur qui influence l'absorption du Cr(VI)) et de favoriser la tolérance des protections respiratoires;
- la prise en compte du niveau d'activité physique dans les évaluations d'exposition;
- l'éloignement des opérateurs du métal en fusion lors de certaines opérations de contrôle telles que lors du contrôle des lignes à la coulée continue qui se fait actuellement à partir d'un banc de contrôle se trouvant en zone fortement exposée ;
- l'éviction du soudage en zone confinée (intérieur des cuiviers..);
- la possibilité pour les opérateurs de faire des pauses dans des locaux non pollués et frais (assainissement de l'air des cabines);
- la mise en place d'une polyvalence et d'une rotation sur les postes les plus exposés;
- le respect d'un temps de refroidissement du métal avant interventions des opérateurs sur les éléments encrassés notamment lors des réparations de poches et répartiteurs par les maçons.

e) Tenir compte de l'évolution de la technique

Il peut s'agir :

- d'automatiser certaines opérations tout en permettant l'éloignement des opérateurs de la source et leur confinement en cabine;

- de construire dans les aciéries modernes des fours complètement fermés;
- d'imaginer des techniques et process qui engendrent des expositions moindres pour les opérateurs lors de leur mise en œuvre (ex : substitution de l'agrafage).

f) Remplacer ce qui est dangereux par ce qui ne l'est pas ou par ce qui l'est moins

Il peut s'agir de substituer d'autres CMR présents à l'aciérie et non inhérents au process de fabrication tels que les FCR, silice, Hap....

La substitution de fils à souder chargés en Cr ou en catalyseur (électrodes enrobées) par des fils moins chargés, et des procédés de soudage en environnement oxydant par des procédés sous protection gazeuse sans O₂ (ex: Argon) moins émissifs en Cr(VI) est un autre exemple.

g) Planifier la prévention

C'est intégrer les améliorations techniques envisageables, l'organisation du travail et les conditions de travail.

Les échanges avec des préventeurs experts, les fournisseurs, les équipes de recherches, les laboratoires permettent de proposer des solutions nouvelles et adaptées à chaque situation d'exposition particulière.

h) Donner la priorité aux mesures de protection collective

Il s'agit par exemple :

- d'intégrer des systèmes de captage au plus près de la source et positionnés entre cette-dernière et l'opérateur en fonction de ce qui est envisageable techniquement.

Exemple: au-dessus des poches en chauffe et en attente, au-dessus de la poche de coulée à la CC, au-dessus des répartiteurs en attente avant réparation ... ;

- d'installer un système de traitement des eaux de refroidissement recyclées (déchromatation) à la CC, afin d'éviter l'enrichissement de ces eaux en Cr;
- d'organiser des postes de travail à distance de la source et en dehors du trajet des polluants;
- d'assainir l'air des cabines de contrôle et des ponts;

- d'installer des vestiaires situés hors des zones de production avec air sain et nettoyage régulier;
- de nettoyer régulièrement les postes de travail pour éviter la remise en suspension du Cr(VI);
- d'intégrer des systèmes de ventilation avec renouvellement d'air et filtration après étude aérodynamique des circulations d'air à la CC.

Dans l'attente ou en complément des EPC, il peut s'avérer nécessaire d'utiliser des EPI adaptés, entretenus et stockés en dehors des locaux pollués et renouvelés. Il s'agira au minimum de demi-masque avec cartouches P3 et si possible d'une cagoule avec ventilation assistée notamment pour les activités de soudage. L'adduction d'air doit être envisagée pour les plus fortes concentrations. Les contraintes liées à l'activité étant fortes et rendant difficiles le port de la protection respiratoire, l'évaluation du risque doit permettre de cibler et de définir les opérations où le port du masque est à ce jour nécessaire dans l'attente de mesures de protection collectives efficaces.

i) Former et informer les salariés sur les risques et leur prévention

L'information des salariés peut se faire en organisant campagnes de sensibilisation sur les risques liés à l'exposition au Cr(VI) et aux autres cancérogènes pulmonaires, sur l'utilisation des EPC et EPI ainsi que sur les mesures d'hygiène.

Des campagnes de sensibilisation au risque du tabac pourraient s'y intégrer.

V.2 RECOMMANDATIONS POUR LA SURVEILLANCE MEDICALE

a) Biométrie

Le CrU est recommandé pour la surveillance des expositions professionnelles au Cr(VI) et dans le cadre de la traçabilité individuelle pour le suivi médical des salariés [40]. Un prélèvement de DS-DP à l'embauche avant la prise effective du poste permettrait de connaître

le niveau de référence du sujet avant le début de l'exposition professionnelle.

Un prélèvement de CrU en FS-FP réalisé 1 à 6 mois après l'embauche refléterait l'exposition professionnelle de la semaine et des semaines voir mois précédents.

Par la suite, un suivi longitudinal de la bio-métriologie doit être organisé.

La périodicité de réalisation des dosages de CrU dépend des conditions de travail et des éventuels modifications à l'échelle collective; des résultats des prélèvements antérieurs et éventuels changements de poste à l'échelle individuelle.

Le dosage du CrU a un objectif double de suivi individuel des salariés et d'évaluation collective des risques.

Une campagne de prélèvement collective initiale devrait être réalisée afin d'évaluer et de cartographier les expositions des GEH puis après chaque changement de process, d'organisation du travail ou de mesure de protection collective et/ou individuelle. Ces campagnes permettront de conseiller l'employeur et d'attester au cours des années que la prévention mise en place est efficace. Afin d'évaluer l'exposition professionnelle d'un poste de travail, il est nécessaire que le prélèvement soit effectué en FS-FP après affectation à ce même poste de travail pendant plusieurs jours consécutifs (au moins 3 jours).

Les résultats de CrU de chaque salarié sont à interpréter en fonction des résultats de CrU du GEH. En cas de résultat étonnement supérieur à ceux du GEH, et après avoir éliminé une contamination extra-professionnelle (rare), il convient de rechercher des pratiques individuelles spécifiques (hygiène, port des EPI, procédés..) et de les corriger. Après correction des mauvaises pratiques, un contrôle du CrU plusieurs semaines plus tard peut être préconisé.

En cas de résultat $> 1,14 \mu\text{g/g.créat}$, le retrait du poste jusqu'à l'obtention d'un résultat $< 1,14 \mu\text{G/g.créat}$ devrait s'imposer.

Si aucun prélèvement urinaire n'a été réalisé dans les 5 ans, un nouveau prélèvement pourrait s'avérer pertinent avant le départ du salarié de l'entreprise.

Les résultats de ces prélèvements sont à retranscrire par le médecin du travail dans le dossier

médical du salarié et à déclarer par l'employeur dans le compte pénibilité des expositions conformément à l'Article L. 4121-3-1 du Code du Travail.

b) Visite d'embauche

La visite d'embauche des salariés exposés au Cr(VI) devrait être effectuée selon la nouvelle législation par le médecin du travail, avant la prise effective du poste et donner lieu à la délivrance d'une attestation d'aptitude (Décret no 2016-1908 du 27 décembre 2016 relatif à la modernisation de la médecine du travail).

Lors de cette visite médicale, il peut être préconisé de rechercher des ATCD de pathologie respiratoire et/ou ORL, de maladie rénale, de maladie psychiatrique, de troubles de la fertilité et de cancer, avec notamment une prédisposition génétique au cancer suspectée ou documentée. La consommation de tabac devrait être quantifiée et un conseil minimal donné ainsi qu'une information sur le potentiel cumulatif du tabac et du Cr(VI) sur le risque de cancer pulmonaire.

L'examen clinique s'attardera sur les organes respiratoires et la peau. Un examen spirométrique de référence serait souhaitable. Un bilan biologique pourrait être prescrit avec évaluation de la fonction rénale, hépatique, NFS et CrU. Dans le cadre de la surveillance des travailleurs postés, un bilan lipidique et glycémique serait souhaitable à but de dépistage.

Une information sera délivrée quant aux risques liés à l'exposition au Cr(VI) et les moyens de protection préconisés.

c) Suivi médical renforcé: attestation d'aptitude

Un nouveau dosage du CrU pourrait être réalisé 1 à 6 mois après la prise effective du poste et comparer au résultat avant affectation au poste. Une nouvelle visite avec le médecin du travail serait alors organisée pour le rendu du résultat au salarié et éventuellement la prescription de préconisations orales voir écrites d'aménagement du poste de travail en cas de résultat élevé.

Cet examen médical d'aptitude pourrait être réalisé tous les 3 ans par le médecin du travail,

avec une visite intermédiaire réalisée par un professionnel de santé entre deux visites.

Lors de cette visite un interrogatoire sera réalisé à la recherche de plaintes fonctionnelles respiratoires, ORL, cutanée. Le tabagisme serait quantifié et un conseil minimal donné.

L'examen clinique devrait se concentrer lui aussi sur ces 3 organes.

La réalisation d'une spirométrie serait souhaitable tous les 3 ans afin de réaliser un suivi longitudinal, de dépister l'apparition d'un trouble respiratoire et si besoin d'adresser en consultation spécialisée.

d) Dépistage individualisé du cancer du poumon après 55 ans

Des recommandations de bonne pratiques pour la surveillance medico-professionnelle des travailleurs exposés ou ayant été exposés à des agents cancérogènes pulmonaires ont été émises par la Société Française de médecine du Travail en octobre 2015. Elles préconisent le dépistage par TDM pulmonaire chez les salariés de 55 à 74 ans présentant un risque relatif de cancer pulmonaire estimé au moins équivalent à 30 (haut risque de cancer broncho-pulmonaire). Ce programme de dépistage est réalisé dans le cadre d'une expérimentation qui sera à réévaluer dans 5 ans. La préconisation visant à réaliser une TDM de dépistage est faite à l'issue d'un calcul de risque individuel de cancer du poumon qui prend en compte les cancérogènes pulmonaires et la tabagisme. Un avis auprès d'un centre de pathologie professionnelle pourrait s'envisager afin de statuer sur l'éligibilité des sujets à l'expérimentation de ce programme de dépistage.

Une visite auprès du médecin du travail pour tous les salariés allant sur leur 55^{ème} année pourrait ainsi être envisageable afin d'évaluer le risque relatif de cancer du poumon du salarié, éventuellement de l'adresser en centre de pathologie professionnelle et d'organiser dans le cas où les critères d'éligibilités sont remplis un dépistage par TDM thoracique.

e) Visite de départ

L'employeur devrait signaler tout salarié qui part en retraite ou qui quitte l'entreprise pour une autre raison au service de santé au travail, pour que ce dernier puisse organiser une visite de

départ.

Les objectifs de cette visite seraient de:

- Synthétiser les données d'exposition aux cancérogènes repérés
 - Délivrer les attestations d'exposition pour les expositions antérieures au 1er février 2012.
 - Renouveler l'information sur les caractéristiques de cette exposition à un plusieurs agents cancérogènes et sur les risques pour la santé associés
 - Informer sur le suivi-post professionnel à proposer.
- f) Femmes enceintes ou allaitantes

Le règlement CLP (UE) n°1272/2008 du conseil du 16 décembre 2008 a classé le trioxyde de chrome toxique pour la reproduction de catégorie 2 (H361 F), le chromate de sodium, le dichromate de sodium, de potassium et d'ammonium en catégorie 1B (H360-FD). Selon l'Article D4152-10 du code du travail, l'affectation des femmes enceintes ou allaitantes est interdite aux postes exposant aux composés du Cr classés reprotoxiques de catégorie 1A et 1B. Les données quant à la toxicité reprotoxique et tératogène des composés du Cr(VI) sont globalement insuffisantes tant chez l'homme que chez l'animal. Par ailleurs, nous ne connaissons pas les composés du Cr(VI) présents à l'aciérie (chromate, dichromate, Cr₂O₃...). Une analyse des composés du Cr(VI) présents dans l'aciérie serait donc à envisager afin de s'assurer qu'il n'y a pas de composés du Cr(VI) classés reprotoxique 1B présents à des postes de travail et imposant l'éviction absolue des femmes enceintes.

Il faut également noter que les fumées émanant des poches d'aciers peuvent exposer à certains postes à d'autres substances dont du Plomb, des Hap... substances reprotoxiques avérées ou suspectées.

La décision d'éviction ou de maintien au poste de la femme enceinte devrait donc reposer sur l'évaluation du niveau d'exposition en l'absence de composés classés R1A/B au poste

(certains chromates et dichromates, Plomb, certains HaP...). Il est recommandé d'effectuer une étude de poste avec métrologie et dosage du chrome urinaire. Si ces derniers sont élevés, l'éviction de la femme enceinte s'impose. Par extension, cela peut s'appliquer aux femmes allaitantes, le chrome étant à risque de circuler dans le lait maternel.

Dans tous les cas, lorsque des aménagements de poste sont possibles pour réduire voir supprimer l'exposition au Cr(VI), ils doivent être préconisés.

VI. CONCLUSION

THESE SOUTENUE PAR : Juliette ANSELMETTI

TITRE :

Etude de l'exposition au chrome dans une aciérie produisant des aciers inoxydables

CONCLUSION

Introduction: Le métabolisme et la toxicité des composés du chrome (Cr) dépendent de la granulométrie de l'aérosol, de la spéciation et solubilité du Cr. Une valeur limite biologique (VLB) a été proposée en France pour le chrome urinaire (CrU) dans le chromage électrolytique.

Objectif: Etudier l'aérosol de Cr émis dans une aciérie inoxydable ainsi que les niveaux atmosphériques (atmo) et urinaires de Cr des opérateurs pour proposer une VLB pour le CrU pour ce secteur.

Méthode: Des dosages du CrU ont été réalisées chez 141 sujets au cours d'une semaine de travail et au retour de congés. Chez 43 sujets ont été réalisés des mesures atmo de chrome total (Cr(T)), chromeVI (Cr(VI)) soluble et insoluble.

Résultats: Le Cr(VI) représentait au maximum 6% du Cr(T) et se trouvait sur des particules fines, 75% étant sous forme soluble. La médiane des niveaux atmo de Cr(VI) était de $0.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ mais 20% des valeurs dépassaient la Valeur Limite d'Exposition Professionnelle sur 8H de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Le CrU augmentait sur la semaine pour atteindre une valeur maximale en fin de semaine-fin de poste (FSFP), très bien corrélée au Cr(VI) atmo. Après 15 jours de non exposition, 2/3 des sujets présentaient toujours des niveaux de CrU supérieurs à la population générale.

Conclusion: Une VLB pour le CrU mesuré en FSFP de $1.14 \mu\text{g}/\text{g}$ créat est proposée pour la surveillance de l'exposition au Cr dans la production d'aciers inoxydables. Du fait des niveaux élevés de CrU en FSFP et de l'élimination urinaire lente du Cr, un suivi à

long terme de l'incidence de cancer dans cette population est nécessaire ainsi qu'une modification du procédé pour éviter la genèse du Cr(VI) ou sinon une amélioration des moyens de protection.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER
Grenoble, le 26/09/17

LE DOYEN

J.P. ROMANET

Pour la Présidente
et par délégation
Le Doyen de Médecine
Pr. Jean-Paul ROMANET

LE PRESIDENT DE LA THESE

PROFESSEUR V. BONNETERRE

le 18 9 . 2017

CHU de GRENOBLE
Médecine et Santé au Travail
Professeur V. BONNETERRE
Chef de Service
RPPS 1000 313 1199

VII. BIBLIOGRAPHIE

[1] Hoet P.

Chrome et composés. EMC - Pathologie professionnelle et de l'environnement 2015;10(3):1-11.

[2] Lauwerys R.

Chrome. Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles. 5 ed. Issy-les-Moulineaux : Masson, 2007:240-260.

[3] ANSES.

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Evaluation des indicateurs biologiques d'exposition et recommandation de valeurs biologiques pour le Chrome VI et ses composés. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort : Anses; 2017.

[4] INERIS.

Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: Chrome et ses composés. Verneuil-en-Halatte : INERIS; 2011.

Disponible sur : <http://www.ineris.fr/substances/fr/>. Dernière visite le 02/09/2017.

[5] Testud F.

Toxicologie médicale professionnelle et environnementale. Chrome. Paris: ESKA, 2012:231-260.

[6] Ministère du travail.

Surveillance médicale des expositions aux risques professionnels (SUMER) : Edition 2003. Paris : Ministère du travail ; 2013.

Disponible sur : <http://dares.travail-emploi.gouv.fr/dares-etudes-et-statistiques/enquetes-de-a-a-z/article/surveillance-medicale-des-expositions-aux-risques-professionnels-sumer-edition-115982>. Dernière visite le 28/08/2017.

[7] INVS.

Unité de surveillance et d'épidémiologie nutritionnelle (Usen). Étude nationale nutrition santé (ENNS, 2006) – Situation nutritionnelle en France en 2006 selon les indicateurs d'objectif et les repères du Programme national nutrition santé (PNNS). Paris : Institut de veille sanitaire; 2007. 74 p.

Disponible sur : www.invs.sante.fr. Dernière visite le 28/08/2017.

[8] ATSDR.

Public health statement. Chromium division of toxicology and human health sciences. Atlanta : ATSDR ; 2012.

Disponible sur : <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp7.pdf>. Dernière visite le 1/09/2017.

[9] Fréry N, Saoudi A, Garnier R, Zeghnoun A, Falq G.

Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement. Saint-Maurice : Institut de veille sanitaire; 2011. 151 p.

Disponible à partir de l'URL : <http://www.invs.sante.fr>. Dernière visite le 28/08/2017.

[10] ANSES.

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. Maison-Alfort : ANSES ; 2012.

Disponible sur : <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX2011sa0127.pdf>. Dernière visite le 02/09/2017.

[11] SCOEL.

Recommendation from the Scientific Committee on Occupational Exposure Limits: Risk assessment for Hexavalent Chromium. Avis du SCOEL. Bruxelles : SCOEL ; 2004.

Disponible sur : file:///C:/Users/Utilisateur/Downloads/sum_117_web.pdf. Dernière visite le 30/08/2017.

[12] ANSES.

Valeurs limites d'exposition en milieu professionnel. Les composés du chrome hexavalent. Avis de l'Anses. Rapport d'expertise collective. Maisons-Alfort: Anses ; 2010.

[13] De Flora S.

Threshold mechanisms and site specificity in chromium(VI) carcinogenesis. Carcinogenesis 2000;21(4):533-41.

[14] Lauwerys R, Hoet P.

Industrial chemical exposure. Guidelines for biological monitoring. 3ed. Boca Raton: Lewis Publishers; 2001.

[15] ACGIH.

Threshold limit values for chemical substances and physical agents and biological exposure indices. Chromium (VI), water soluble fume. 7^eed. Cincinnati: ACGIH; 2004.

[16] Baejter AM, Damron C, Budacz V.

The distribution of chrome in men and animals. Arch ind health 1959;20:136-150.

[17] OSHA.

Occupational exposure to hexavalent chromium. Washington : OSHA ; 2006.

Disponible sur: <https://www.osha.gov>. Dernière visite le 2/03/2017.

[18] Lindberg E, Hedenstierna G.

Chrome plating: symptoms, findings in the upper airways, and effects on lung function. Arch Environ Health 1983;38(6):367-74.

[19] Gibb HJ, Lees PS, Pinsky PF, Rooney BC.

Lung cancer among workers in chromium chemical production: AM J Ind Med 2000;38(2):115-126.

[20] Lee CR, Yoo CI, Lee J, Kang SK.

Nasal septum perforations of welders. Ind Health 2002;40(3):286-9.

[21] Huvinen M, Mäkitie A, Järventaus H et al.

Nasal cell micronuclei, cytology and clinical symptoms in stainless steel production workers exposed to chromium. Mutagenesis 2002;17(5):425-9.

[22] Huvinen M, Uitti J, Zitting A et al.

Respiratory health of workers exposed to low levels of chromium in stainless steel production. Occup Environ Med 1996;53(11):741-7.

[23] Huvinen M, Uitti J, Oksa P et al.

Respiratory health effects of long-term exposure to different chromium species in stainless steel production. Occup Med 2002;52(4):203-12.

[24] Walters GI, Moore VC, Robertson AS, Burge CB, Vellore AD, Burge PS.

An outbreak of occupational asthma due to chromium and cobalt. Occup med 2012;62:533-40.

[25] Bovet P, Lob M, Grandjean M.

Spirometric alterations in workers in the chromium electroplating industry. *Int. Arch. Occup. Env. Health* 1977;40(1):25-32.

[26] Kuo H.W, Lai J.S, Lin T.I.

Nasal septum lesions and lung function in workers exposed to chromic acid in electroplating factories. *Int. Arch. Occup. Environ health* 1997;70(4):272-6.

[27] Health Council of the Netherlands.

Committee for Compounds toxic to reproduction. Chromium VI and its compounds. Evaluation of the effects on reproduction, recommendation for classification. The Hague: Health Council of the Netherlands ; 2001.

Disponible sur : <https://www.gezondheidsraad.nl>. Dernière visite le 2/09/2017.

[28] NIOSH.

Criteria for for a recommended standard. Occupational exposure to hexavalent chromium. Department of health and Human Services. Centers for disease Control and Prevention. Atlanta : NIOSH; 2013.

[29] INRS.

Chromates et dichromates de sodium et de potassium. Fiche toxicologique n° 180. Paris : INRS; 2016.

[30] Zhang M, Chen Z, Chen Q, Zou H, Lou J, He J.

Investigating DNA damage in tannery workers occupationally exposed to trivalent chromium using comet assay. *Mutat Res* 2008;654:45-51.

[31] IARC.

Arsenic, metals, fibres and dusts. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol 100. Lyon : IARC; 2012. p. 147-67.

Disponible sur : <https://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol100C/mono100C-9.pdf>. Dernière visite le 2/09/2017.

[32] Mannelje A, Brennan P, Zaridze D et al.

Welding and lung cancer in Central and Eastern Europe and the United Kingdom. *An J Epidemiol* 2012;175:706-14.

[33] Pokrovskaya LV, Shabynina NK.

Carcinogenous hazards in the production of chromium ferroalloys. *Gig Tr prof Zabal* 1973;10:23-26.

[34] Langard S, Andersen A, Gylseth B.

Incidence of cancer among ferrochromium and ferrosilicon workers. *Br J Ind med* 1980;37:114-120.

[35] Moulin JJ, Clavel T, Roy D, Dananché B, Marquis N, Févotte J, Fontana JM.

Risk of lung cancer in workers producing stainless steel and metallic alloys. *Int Arch Occup Environ Health* 2000;73(3):171-180.

[36] Huvinen M, Pukkala E.

Cancer incidence among Finnish ferrochromium and stainless steel production workers in 1967-2011: a cohort study. *BMJ* 2013;3(11): e003819.

Disponible sur : <http://bmjopen.bmj.com/content/3/11/e003819.info>. Dernière visite le 28/08/2017.

[37] INERIS.

Evaluation des risques sanitaires liés aux mélanges de nature chimique. Perspectives dans le cadre des études d'impact sanitaire des dossiers de demande d'autorisation d'exploiter des installations classés. Verneuil-en-halatte : INERIS; 2006.

[38] Welling R, Beaumont JJ, Petersen SC, Alexeef GV, Steinmauss C.

Chromium VI and stomach cancer: a meta-analysis of the current epidemiological evidence. *Occup Environ med* 2015;72(2):151-9.

[39] INRS.

MétroPol. Chrome VI M-43. INRS: Paris; 2016.

[40] Société française de médecine du travail (SFMT).

Surveillance biologique des expositions professionnelles aux agents chimiques. Recommandations de bonne pratique. Paris : SFMT; 2016.

Disponible sur : <http://www.inrs.fr/media.html?refINRS=TM%2037>. Dernière visite le 28/08/2017.

[41] Verschoor MA, Bragt PC, Herber RF, Zielhuis RL, Zwennis WC.

Renal function of chrome-plating workers and welders. *Int Arch Occup Environ Health* 1988;60(1):67-70.

[42] Liu CS, Kuo HW, Lai JS, Lin TI.

Urinary N-acetyl-beta-glucosaminidase as an indicator of renal dysfunction in electroplating workers. *Int Arch Occup Environ Health* 1998;71(5):348-52.

[43] Singh J, Pritchard DE, Carlisle DL et al.

Internalization of carcinogenic lead chromate particles by cultured normal human lung epithelial cells: formation of intracellular lead-inclusion bodies and induction of apoptosis. *Toxicol Appl Pharmacol* 1999;161(3):240-248.

[44] Labra M, Grassi F, Imazio S et al.

Genetic and DNA-methylation changes induced by potassium dichromate in *Brassica napus* L. *Chemosphere* 2004;54(8):1049-1058.

[45] Huang YL, Chen CY, Sheu JY, Chuang IC, Pan JH, Lin TH.

Lipid peroxidation in workers exposed to hexavalent chromium. *J Toxicol Environ Health A* 1999;56(4):235-47.

[46] Kalahasthi RB, Rao RH, Murthy RB, Kumar MK.

Effect of chromium(VI) on the status of plasma lipid peroxidation and erythrocyte antioxidant enzymes in chromium plating workers. *Chem Biol Interact* 2006;164(3):192-9.

[47] INRS.

Biotox. Chrome et chromates. Paris: INRS; 2017.

[48] Angerer J, Amin W, Heinrich et al.

Occupational chronic exposure to metals. I. Chromium exposure of stainless steel welders biological monitoring. *Int Arch Occup Environ Health* 1987;59:503-512.

[49] Tola S, Kilpiö J, Virtamo M, Haapa K.

Urinary chromium as an indicator of the exposure of welders to chromium. *Scand J Work Environ Health* 1977;3(4):192-202.

[50] Rahkonen E, Junttila ML, Kalliomäki PL, Olkinouora M, Koponen M, Kalliomäki K. Evaluation of biological monitoring among stainless steel welders. *Int Arch Occup Environ Health* 1983;52(3):243-55.

[51] Lindberg E, Vesterberg O.

Monitoring exposure to chromic acid in chromeplating by measuring chromium in urine. *Scand J Work Environ Health* 1983;9(4):333-40.

- [52] Benova D, Hadjidekova V, Hristova R et al.
Cytogenetic effects of hexavalent chromium in Bulgarian chromium platers. *Mutat Res* 2002;514(1-2):29-38.
- [53] Chen JH, Guo YL, Tsai PJ, Su LF.
Use of inhalable Cr+6 exposures to characterize urinary chromium concentrations in plating industry workers. *J Occup Health* 2002;44:46-52.
- [54] Mutti A, Pedroni C, Arfini G, Franchini I, Minoia C and al.
Biological monitoring of occupational exposure to different chromium compounds at various valency states. *Int J Environ Anal Chem* 1984;17(1):35-41.
- [55] Caglieri A, Goldoni M, Acampa O et al.
The effect of inhaled chromium on different exhaled breath condensate biomarkers among chrome-plating workers. *Environ Health Perspect* 2006;114(4):542-6.
- [56] De Flora S, Camoirano A, Bagnasco M, Bennicelli C, Corbett GE, Kerger BD.
Estimates of the chromium(VI) reducing capacity in human body compartments as a mechanism for attenuating its potential toxicity and carcinogenicity. *Carcinogenesis* 1997;18(3):531-7.
- [57] McAughey JJ, Samuel AM, Baxter PJ, Smith NJ.
Biological monitoring of occupational exposure in the chromate pigment production industry. *Sci Total Environ* 1988;71(3):317-22.
- [58] Yan L, Jia G, Zhang J et al.
The correlation between personal occupational exposure to soluble chromate and urinary chromium content. *Zhonghua Yu Fang Yi Xue Za Zhi* 2006;40(6):386-9.
- [59] Pierre F, Diebold F, Baruthio F.
Biomonitoring of two types of chromium exposure in an electroplating shop. *Int Arch Occup Environ Health*. 2008 Jan;81(3):321-9. Epub 2007 Jun 29.
- [60] Kuo HW, Lai JS, Lin TI.
Concentration and size distribution of airborne hexavalent chromium in electroplating factories. *Am Ind Hyg Assoc J* 1997;58(1):29-32.

[61] Beattie H, Keen C, Coldwell M et al.

The use of bio-monitoring to assess exposure in the electroplating industry. *J Expo Sci Environ Epidemiol* 2017;27(1):47-55.

[62] Pesch B, Kendzia B, Hauptmann K, Van Gelder R, Stamm R, Hahn JU.

Airborne exposure to inhalable hexavalent chromium in welders and other occupations: Estimates from the German MEGA database. *Int J Hyg Environ Health* 2015;218(5):500-6.

[63] Scheepers PT, Heussen GA, Peer PG, Verbist K, Anzion R, Willems J.

Characterisation of exposure to total and hexavalent chromium of welders using biological monitoring. *Toxicol Lett* 2008;178(3):185-90.

[64] Yoon CS, Paik NW, Kim JH.

Fume generation and content of total chromium and hexavalent chromium in flux-cored arc welding *Ann Occup Hyg* 2003;47(8):671-80.

[65] Miettinen M, Torvela T, Leskinen JT.

Physicochemical Characterization of Aerosol Generated in the Gas Tungsten Arc Welding of Stainless Steel. *Ann Occup Hyg* 2016;60(8):960-8.

[64] Edmé JL, Shirali P, Mereau M et al.

Assessment of biological chromium among stainless steel and mild steel welders in relation to welding processes. *Int Arch Occup Environ Health* 1997;70(4):237-42.

[65] Stridsklev IC, Schaller KH, Langård S.

Monitoring of chromium and nickel in biological fluids of stainless steel welders using the flux-cored-wire (FCW) welding method. *Int Arch Occup Environ Health* 2004;77(8):587-91.

[66] Stridsklev IC, Schaller KH, Langård S.

Monitoring of chromium and nickel in biological fluids of grinders grinding stainless steel. *Int Arch Occup Environ Health* 2007;80(5):450-4.

[67] Carsat pays de la Loire.

Le chrome VI en milieu de travail: Partenariat Services de Santé au Travail. Carsat Pays de la Loire: Nantes cedex; 2013.

Disponible sur :

https://www.carsat-pl.fr/telechargements/pdf/entreprises/risque_chimique_chrome_6.pdf.

Dernière visite le 28/08/2017.

- [68] Persoons R, Arnoux D, Monssu T et al.
Determinants of occupational exposure to metals by gas metal arc welding and risk management measures: a biomonitoring study. *Toxicol Lett* 2014;231(2):135-41
- [69] Sabty-Daily RA, Harris PA, Hinds WC, Froines JR.
Size distribution and speciation of chromium in paint spray aerosol at an aerospace facility. *Ann Occup Hyg* 2005;49(1):47-59.
- [70] LaPuma PT, Rhodes BS.
Chromate content versus particle size for aircraft paints. *Regul Toxicol Pharmacol* 2002;36(3):318-24.
- [71] LaPuma PT, Fox JM, Kimmel EC.
Chromate concentration bias in primer paint particles. *Regul Toxicol Pharmacol* 2001;33(3):343-9.
- [72] Bennett JS, Marlow DA, Nourian F, Breay J, Hammond D.
Hexavalent chromium and isocyanate exposures during military aircraft painting under crossflow ventilation. *J Occup Environ Hyg* 2016;13(5):356-71.
- [73] Gianello G, Masci O, Carelli G, Vinci F, Castellino N.
Occupational exposure to chromium--an assessment of environmental pollution levels and biological monitoring of exposed workers. *Ind Health* 1998;36(1):74-7.
- [74] Vitayavirasuk B, Junhom S, Tantisraanee P.
Exposure to lead, cadmium and chromium among spray painters in automobile body repair shops. *J Occup Health* 2005;47(6):518-22.
- [75] Lovreglio P, D'Errico MN, Basso A et al.
A pilot risk assessment study of strontium chromate among painters in the aeronautical industry. *Med Lav* 2013;104:448-59.
- [76] Foa V, Riboldi L, Patroni M, Zocchetti C, Sbrana C, Mutti A.
Effects derived from long-term low-level chromium exposure in ferro-alloy metallurgy. Study of absorption and renal function in workers. *Sci Total Environ* 1988;71(3):389-400.
- [77] Soleo L, Lovreglio P, Panuzzo L et al.
Health risk assessment of exposure to metals in the workers of the steel foundry and in the general population of Taranto (Italy). *G Ital Med Lav Ergon* 2012;34(4):381-91.

[78] Huvinen M, Kiilunen M, Oksanen L, Koponen M, Aitio A.

Exposure to chromium and its evaluation by biological monitoring in the production of stainless steel. *Occup med Toxicol* 1993;3:205-216.

VIII. ANNEXE :

Requêtes RNV3P

Suite à une requête effectuée sur le Réseau National de Vigilance et de Prévention des Pathologies Professionnelles, une base de données a été obtenue concernant l'ensemble des consultations réalisées en France en lien avec une exposition au chrome et un score d'imputabilité non nul.

Tableau I : Critères de la recherche

Date de l'export	22-juil-17
Substance ou nuisance	Chrome
Genre	Toutes consultations: CCPP + SST
Conclusion des problèmes	Pathologie professionnelle, ou Pathologie environnementale, ou Pathologie ni professionnelle ni environnementale

Entre 2001 et le 22 juillet 2017, 1292 données enregistrées dans le réseau RNV3P, ayant comme nuisance le chrome et un score d'imputabilité non nul ont été inclus dans ce travail avec des scores d'imputabilité faibles (n=460), intermédiaires (n=370), et fort (n=462).

Les secteurs d'activités pour lesquels sont enregistrées la nuisance chrome sont très diverses. Les deux secteurs d'activités les plus représentés sont la construction (n=97, 7.5%) dont les métiers du bâtiment (n=31) et le secteur des métaux (n=85, 6.6%) dont la métallurgie (n=60), la fabrication de produits métalliques (n=13) et le travail des métaux (n=12).

Pour les 1292 patients enregistrés :

- Tous ont été vus dans un centre de consultation de pathologie professionnelle
- On trouve 5 codages « absence de pathologie », 56 codages « pathologie environnementale », 1231 codages « pathologie professionnelle »

- La répartition est hétérogène, les centres ayant réalisés le plus grand nombre de consultations sont Créteil (n=261), Nantes (n=186), Grenoble (n=126) et Lille (n=110)

Après exclusion des pathologies n'apparaissant qu'une seule fois, les pathologies cutanées sont au premier plan (69%) avec essentiellement des dermatites irritatives et allergiques. Elles sont suivies par les pathologies tumorales (15%) avec essentiellement les tumeurs malignes des bronches (14%) et les tumeurs des sinus et fosses nasales (1%), ainsi que par les pathologies pulmonaires et ORL (14%) représentées essentiellement par les pathologies obstructives et irritative des VAS (dont asthme, toux...) (environ 10%) et les rhinites.

Tableau II : Pathologies enregistrées avec score d'imputabilité forte, moyenne et faible

Désignation de la pathologie	n	%
Pathologies tumorales	156	15,6
<i>Pulmonaire</i>		
C34-Tumeurs malignes des bronches et du poumon	139	13,9
<i>ORL</i>		
C31-Tumeurs des sinus et fosses nasales	8	0,8
C13-Tumeur du pharynx ou du larynx	5	0,5
<i>Abdominale</i>		
C48 et C20-Tumeur du péritoine ou du rectum	2	0,2
C64-Tumeurs malignes du rein, à l'exception du bassinet	2	0,2
Pneumologie/ORL	143	14,3
<i>Pulmonaire</i>		
J45 - Asthme	52	5,2
R05 - Toux	24	2,4
J44.9 - Maladie pulmonaire obstructive sans autre précision	13	1,3
J84.9 et J84.1 - Affections pulmonaires interstitielles avec ou sans fibrose et pneumoconiose	12	1,2
U05 et J68 - Hyperréactivité bronchique et inflammation des VAS	10	1,0
J68.2 - Inflammations des voies respiratoires supérieures dues à des agents chimiques, des émanations, des fumées et des gaz, non classés ailleurs	7	0,7
C45 - Mésothéliome	3	0,3
J43 - Emphysème	2	0,2
D86 - Sarcoidose	2	0,2

<i>ORL</i>		
J31-Rhinite	15	1,5
J34.0 - Abscess furuncles et anthrax du nez	3	0,3
J34.8 - Autres maladies nez et sinus	3	0,3
<hr/>		
Dermatologie	686	68,6
L23.9 - Dermite allergique de contact	516	51,6
L25.8 - Dermite de contact sans précision	58	5,8
L24.9 - Dermite irritative	58	5,8
L20 - Dermite atopique	21	2,1
L30.1 - Dishydrose	21	2,1
L98 - Affectation peau et tissus sous cutané sans précision	4	0,4
L30 - Autres dermites	2	0,2
L50 – Urticaire, sans précision	6	0,6
<hr/>		
Allergologie	3	0,3
T78.4 - Allergie sans précision	3	0,3
<hr/>		
Neurologie	9	0,9
R53 - Malaise et fatigue	3	0,3
M25.5 - Douleurs articulaires	4	0,4
M79.1 - Myalgies	2	0,2
<hr/>		
TOTAL	997	100

En ne conservant que les scores d'imputabilité forte, les dermatites de contact sont au premier rang (n=376, 80%), suivi par les pathologies pulmonaires et ORL avec les asthmes (n=109, 23%), les tumeurs des bronches (n=32, 8%) et les rhinites (n=13, 3%). Les tumeurs des sinus et fosses nasales de la face sont peu représentées (n=2).