



Campagnes nationales de mesures de l'occurrence de chrome hexavalent et chrome total dans les eaux destinées à la consommation humaine

Demande : Programme de travail des laboratoires 2013-2018

Saisine 2013-SA-0246

RAPPORT d'appui scientifique et technique

Avril 2019

Mots clés

Eaux destinées à la consommation humaine – Chrome hexavalent – Chrome total - Campagne d'occurrence - France

Drinking water – Hexavalent chromium – Total chromium – Occurrence - France

Préambule

Les valeurs réglementaires ou les valeurs guides citées dans ce rapport correspondent à un état de l'art de la bibliographie scientifique et réglementaire identifiée à la date de parution de ce rapport. Elles sont utilisées à titre d'élément de positionnement des résultats et la mise en regard des résultats et des valeurs ainsi identifiées ne constitue pas une évaluation de risque sanitaire de l'agence.

Présentation des intervenants

PARTICIPATION ANSES

Coordination scientifique

Mr Jean Sébastien PY – Ingénieur Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme Alexandra GARNIER – Technicienne - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Contribution scientifique

Mme Marie-Christelle CLAVOS – Technicienne Chimie - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mr Xavier DAUCHY – Chef d'unité chimie des eaux - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mr Jean-François MUNOZ – Directeur LHN - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mr Christophe ROSIN – Chef d'unité adjoint chimie des eaux - Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

Mme BERTA-VANRULLEN Isabelle – Chargée de projet – Direction de la stratégie et des programmes – Anses

Mme BACHELOT Morgane – Chargée de projets - Evaluation des risques liés à l'eau - Anses

Mme PANETIER Pascale – Chef d'Unité – Evaluation des risques liés à l'eau - Anses

M GUERIN Thierry – Chef de département – Laboratoire Santé des Aliments - Anses

Secrétariat administratif

Mme MARCHAL-MAUER Sophie – Documentaliste – Laboratoire d'Hydrologie de Nancy – Anses

CONTRIBUTIONS EXTÉRIEURES À L'AGENCE

M. DAVEZAC Henri – PADSE – Direction Générale de la Santé

Mme JÉDOR Béatrice – Bureau Qualité des eaux – Direction Générale de la Santé

Mme LE BORGNE Caroline – Bureau Qualité des eaux – Direction Générale de la Santé

Mme LEDUNOIS Bérengère – Bureau Qualité des eaux – Direction Générale de la Santé

Mme FRANQUES Nathalie – Bureau Qualité des eaux – Direction Générale de la Santé

SOMMAIRE

Présentation des intervenants	3
Synthèse.....	5
Sigles et abréviations	6
Liste des tableaux.....	7
Liste des figures	8
1. Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux	9
1.1. Contexte et objet de la demande	9
1.2. Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation.....	10
1.2.1. Le chrome	10
1.2.1.1 Structure et propriétés chimiques du chrome	10
1.2.1.2 Origines et sources de contamination	11
1.2.1.3 Comportement du chrome dans le milieu naturel.....	14
1.2.1.4 Niveaux de concentration observés dans des eaux destinées à la consommation humaine	15
1.2.1.5 Etat de l'art des pratiques analytiques.....	17
1.2.2. Stratégie d'échantillonnage	19
1.2.3. Méthodes d'analyses	22
2. Résultats	24
2.1. Résultats relatifs aux sites d'intérêt	24
2.1.1. Résultats chrome hexavalent et chrome total	24
2.1.2. Corrélation du chrome total avec d'autres éléments métalliques.....	28
2.1.3. Evolution du chrome dans différents réseaux de distribution.....	30
2.1.4. Evolution temporelle des teneurs pour les sites présentant des teneurs en chrome total supérieures à 6 µg/L	31
2.2. Résultats de la seconde campagne (plus gros débits et points aléatoires)	32
3. Bilan et conclusion	35
4. Remerciements	35
5. Bibliographie	36
5.1. Publications.....	36
5.2. Normes	37
5.3. Législation et Réglementation	37
ANNEXES	39
Annexe 1 : Lettre de la demande	40

Synthèse

Suite à la parution de récentes études toxicologiques, plusieurs organismes ont réévalué les valeurs toxicologiques de référence du chrome et en particulier du chrome VI. Ainsi, l'Anses dans son avis rendu le 2 juillet 2012, estime que la limite de qualité relative au chrome devrait être révisée, notamment en raison des effets potentiellement induits par le chrome VI. Les experts de l'Anses estiment qu'une concentration maximale de 6 µg/L en chrome VI serait un objectif réaliste à titre provisoire.

Afin de caractériser l'exposition hydrique de la population, une méthode d'analyse de spéciation du chrome a été développée au Laboratoire d'Hydrologie de Nancy (LHN) de l'Anses par couplage de la chromatographie ionique – torche à plasma avec la spectrométrie de masse (IC-ICP-MS). Deux campagnes de mesure du chrome VI et du chrome total dans les eaux destinées à la consommation humaine (EDCH) ont été organisées. La première campagne (2013-2015) s'est intéressée aux sites potentiellement contaminés (sites dits d'intérêt) identifiés à partir de la base de données SISE-Eaux du Ministère chargé de la santé, de la base ADES du BRGM et de la base de données iREP (Registres des Emissions Polluantes). La seconde campagne (2018) a été consacrée à des prélèvements d'eau réalisés sur des points choisis de manière aléatoire et sur les plus importantes installations en terme de débits de chaque département, afin de disposer d'informations complémentaires sur l'exposition hydrique de la population. Cette seconde campagne a également permis d'analyser à nouveau des échantillons d'eau prélevés sur des sites ayant présenté des valeurs en chrome total supérieures à 6 µg/L.

Les résultats de ces campagnes indiquent que l'ensemble des échantillons prélevés respecte la limite de qualité fixée à 50 µg/L pour le chrome total.

Dans le contexte particulier des sites d'intérêt (1^{ère} campagne), 10 % des points de prélèvements situés en unités de distribution (UDI) présentent une concentration en chrome VI supérieure à 6 µg/L. Pour ces sites, on observe une augmentation de la proportion de chrome VI entre captages, sorties stations de traitement et réseau de distribution. Le chrome est présent majoritairement sous forme VI dans 50 % des captages et dans 75 % des réseaux de distribution.

Concernant les gros débits et les points aléatoires (2^{ème} campagne), la totalité des 561 échantillons d'eau analysés présente des teneurs en chrome VI inférieures à 6 µg/L, avec une teneur maximale de 2,4 µg/L (eau brute en captage). Les résultats de chrome VI sont inférieurs à la limite de quantification (0,2 µg/L) pour plus de 85 % des échantillons d'eau analysés.

Sigles et abréviations

ADES : Banque nationale d'Accès aux Données sur les Eaux Souterraines
AEP : Alimentation en eau potable
Anses : Agence Nationale de Sécurité Sanitaire Alimentation-Environnement-Travail
ARS : Agence Régionale de Santé
BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières
CAP : Captage
DROM-COM : départements et régions et collectivités d'outre-mer
EB : Eau brute
EDCH : Eau destinée à la consommation humaine
EMI : Eau Mixte
ESO : Eau souterraine
ESU : Eau superficielle
ET : Eau traitée
INERIS : Institut National de l'Environnement industriel et des risques
iREP : Registre Français des émissions polluantes
LD : Limite de détection
LHN : Laboratoire d'Hydrologie de Nancy
LQ : Limite de quantification
MCA : Mélange de captage
MER : Eau de mer
NF : Norme Française
NM : Non mesuré
OEHHA : Office of Environmental Health Hazard Assessment (Etat de Californie – Etats-Unis)
PADSE : Pôle d'Administration des Données en Santé Environnement
RSDE : recherche des substances dangereuses dans l'eau
Sandre : Service d'administration nationale des données et référentiels sur l'eau
SISE-Eaux : système d'information en santé environnement sur les eaux
Traces : valeurs comprises entre limite de détection et limite de quantification
TTP : Station de Traitement et de Production
UDI : Unité de distribution
UGE : Unité de gestion et d'exploitation
US-EPA : Agence de protection de l'environnement des Etats-Unis
WHO : World Health Organization (OMS)

Liste des tableaux

Tableau I : Propriétés physico-chimiques du chrome	11
Tableau II : Identifiant Sandre et SISE-Eaux.....	11
Tableau III : Nombre de sites émettant du chrome ou chrome VI dans l'eau, l'air et le sol. Source iREP, données 2013	13
Tableau IV : Nombre de sites émettant du chrome et/ou du chrome VI dans l'eau, l'air et le sol. Source iREP, données 2013	13
Tableau V : Synthèse des niveaux de concentration observés dans la littérature pour des eaux de surface, des eaux souterraines et des eaux destinées à la consommation humaine	15
Tableau VI : Synthèse de recommandations pour le chrome ^{VI} concernant la température et la durée de conservation.....	17
Tableau VII : Conditions opératoires pour l'analyse du chrome total	22
Tableau VIII : Conditions opératoires pour l'analyse du chrome VI	22
Tableau IX : Synthèse des résultats en chrome total et en chrome VI de la campagne 2013 relative aux sites d'intérêts.....	24
Tableau X : Percentiles 25, 50, 75 et 95 de la concentration en chrome total (µg/L), en fonction du point de prélèvement	25
Tableau XI : Percentiles 25, 50, 75 et 95 de la concentration en chrome VI (µg/L) en fonction du point de prélèvement	25
Tableau XII : Fréquence des échantillons d'eau dont la concentration en chrome total ou en chrome VI est supérieure à 6 µg/L en fonction du point de prélèvement	26
Tableau XIII : synthèse de 28 éléments métalliques quantifiés dans les échantillons d'eau brute.....	29
Tableau XIV : Tableau de synthèse des éléments métalliques corrélés au chrome (R ²)	30
Tableau XV : Synthèse des résultats en chrome total et en chrome VI de la campagne 2018 relative aux plus gros débits et points aléatoires	32

Liste des figures

Figure 1 : Schéma d'émission, transport et dépôt des métaux sous format d'aérosols.....	11
Figure 2 : Diagramme potentiel-pH de prédominance des espèces dissoutes du chrome à $[\text{Cr}(\text{aq})]_{\text{total}} < 10^{-6}$ molaires et à 25°C, d'après Beverskog et Puigdomenech (1997).....	15
Figure 3 : Schéma de stratégie d'échantillonnage sur les sites d'intérêt	19
Figure 4 : Nombre d'observations suivant la sélection du point de prélèvement.....	20
Figure 5 : Nombre d'observation par type d'eau	21
Figure 6 : Répartition de l'origine des eaux échantillons.....	21
Figure 7 : Distribution de classes de concentration pour le chrome total et le chrome VI	25
Figure 8 : Distribution des rapports $\text{Cr}^{\text{VI}} / \text{Cr total}$ en fonction du point de prélèvement (captage, sortie station de traitement et unité de distribution)	26
Figure 9 : Distribution des rapports $\text{Cr}^{\text{VI}} / \text{Cr total}$ en fonction de l'origine de l'eau et du point de prélèvement	27
Figure 10 : Corrélation $\text{Cr}^{\text{VI}} / \text{Cr total}(\text{CrTH2})$ en captage ($R^2 : 0.829$, pente 0.635).....	28
Figure 11 : Corrélation $\text{Cr}^{\text{VI}} / \text{Cr total}(\text{CrTH2})$ en TTP ($R^2 : 0.929$, pente 0.776).....	28
Figure 12 : Corrélation $\text{Cr}^{\text{VI}} / \text{Cr total}(\text{CrTH2})$ en UDI ($R^2 : 0.964$, pente 0.873)	28
Figure 13 : Exemples d'évolutions des teneurs en chrome total et chrome VI depuis la ressource jusqu'au réseau de distribution.....	31
Figure 14 : Evolution du chrome III (bleu) et du chrome VI (rouge) dans un réseau de distribution alimenté par plusieurs captages et alimentant plusieurs unités de distribution.....	31
Figure 15 : Teneurs en chrome total et en chrome VI observées en 2013 en fonction des teneurs observées en 2018	32
Figure 16 : Répartition des teneurs en chrome total et en chrome VI, en captage (CAP), station de traitement (TTP) et réseau de distribution (UDI) pour les gros débits et points aléatoires.....	33
Figure 17 : Répartition des teneurs en chrome total et en chrome VI, en captage, en fonction de l'origine de l'eau (ESO/ESU)	33

1. Contexte, objet et modalités de réalisation des travaux

1.1. Contexte et objet de la demande

Le chrome est présent dans les eaux sous la forme trivalente (Cr^{III}) ou hexavalente (Cr^{VI}). Les principales sources de contamination anthropique des eaux sont les eaux usées, les boues de station d'épuration et les lixiviats provenant d'installations de traitement des déchets. Le chrome peut également être présent comme constituant ou impureté des matériaux au contact de l'eau métalliques dans les installations fixes de production, de traitement et de distribution d'eaux destinées à la consommation humaine (EDCH).

En France, la limite de qualité du chrome total dans les EDCH est fixée à 50 $\mu\text{g/L}$ et aucune valeur n'est établie à ce jour pour le chrome VI.

De récentes études toxicologiques ont conduit plusieurs organismes d'évaluation des risques sanitaires à revoir les valeurs toxicologiques de référence. Ainsi, l'Anses a été saisie par la Direction Générale de la Santé (DGS) pour évaluer les risques sanitaires liés aux dépassements de la limite de qualité du chrome dans les EDCH

L'avis n°2011-SA-0127 de l'Anses (Anses 2012) 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 conclut que :

- « Le dépassement de la limite de qualité de 50 $\mu\text{g/L}$ fixée pour le paramètre « chrome total » dans les EDCH n'est pas acceptable ;
- La limite de qualité relative au chrome devrait être révisée, notamment en raison des effets potentiellement induits par le chrome VI ».

Il recommande :

- « Un abaissement significatif de la limite de quantification du chrome total et du chrome VI par les laboratoires agréés pour le contrôle de la qualité des EDCH à des valeurs de l'ordre du dixième de $\mu\text{g/L}$;
- Une campagne de mesures du chrome total et du chrome VI dans les EDCH avec ces nouvelles limites de quantification afin de caractériser l'exposition au chrome VI des populations. L'échantillonnage devra être réalisé au robinet du consommateur avant et après écoulement, avec un plan d'échantillonnage intégrant les sites les plus susceptibles de corrosion et les eaux peu minéralisées notamment dans les DROM-COM ;
- Une étude de la spéciation du chrome dans les aliments, afin de caractériser l'exposition de la population française par l'alimentation pour permettre de calculer la part de l'exposition attribuable à l'eau de boisson. » ;

Il indique également qu'« une concentration maximale de 6 $\mu\text{g/L}$ en chrome VI serait un objectif réaliste à titre provisoire. Toutefois, compte-tenu des difficultés analytiques actuelles associées à la mesure d'une concentration aussi faible en chrome VI, le chrome total pourrait être mesuré en

première intention. En cas de dépassement de ce seuil de 6 µg/L en chrome total, une analyse complémentaire mesurerait la proportion de chrome VI ».

Cette étude s'appuie également sur la saisine n° « 2006-SA-0361 » relative aux résultats de l'étude nationale de surveillance des expositions alimentaires aux substances chimiques (Anses 2011) qui recommande :

« il convient de disposer de méthodes analytiques pour rechercher les différentes formes du chrome (Cr^{III} et Cr^{VI}). Pour le chrome, le manque de données toxicologiques ne permet pas de conclure quant au risque. Il conviendra de mener les études toxicologiques nécessaires. »

Pour le chrome, les conclusions du rapport indiquent qu'il est « impossible de conclure quant au risque lié à l'apport alimentaire » concernant un excès d'apport. Concernant une insuffisance d'apports, il est également « impossible de conclure quant à la couverture des besoins en Cr^{III} ». Dans ces circonstances, des actions correctives et/ou des besoins de recherche ont été identifiés notamment concernant la nécessité de mener des études toxicologiques à long terme, par voie orale et la nécessité de mettre en œuvre des méthodes analytiques de routine pour la spéciation du chrome dans les aliments.

Pour répondre à ces besoins et compléter les données d'exposition de la population, le laboratoire d'Hydrologie de Nancy a :

- Développé une méthode d'analyse pour l'analyse du chrome VI ;
- Réalisé deux campagnes d'analyses de chrome VI et chrome total :
 - En 2013, sur des sites d'intérêts en partenariat avec les agences régionales de santé (ARS) et le soutien du bureau de l'eau du Ministère de la Santé.
 - En 2018, sur les plus grosses installations et sites aléatoires dans chaque département, afin de disposer d'une photographie nationale des teneurs en chrome hexavalent.

1.2. Modalités de traitement : moyens mis en œuvre et organisation

1.2.1. Le chrome

1.1.1.1 Structure et propriétés chimiques du chrome

Le chrome est un élément chimique faisant partie de la liste des métaux de transition. C'est un métal dur présent sous différents états d'oxydation (+2 ; +3 ; +4 ; +5 ; +6). L'état d'oxydation le plus stable est +3. Dans le cadre d'activité anthropique et dans certaines conditions environnementales, on trouve également l'état d'oxydation +6 (chrome VI). Cet état d'oxydation induit un fort pouvoir oxydant.

Le Tableau I issu de l'avis Anses N°2011-SA-0127, (Anses 2012) décrit les propriétés physico-chimiques du chrome.

Tableau I : Propriétés physico-chimiques du chrome

	Formule Brute	N° CAS	Masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm ³)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition	Solubilité dans l'eau (g/L)
Chrome métallique	Cr	7440-47-3	52	7.1	1857	2672	Insoluble
Chrome VI	Cr ^{VI}	18540-29-9					
Chrome III	Cr ^{III}	1308-38-9					

Le chrome est un composé réglementé et référencé dans plusieurs bases de données comme le SANDRE (Service d'Administration Nationale des Données et Référentiels sur l'Eau) ou la base nationale SISE-Eaux du Ministère chargé de la Santé, selon les codifications suivantes du Tableau II.

Tableau II : Identifiant Sandre et SISE-Eaux

	Formule Brute	Sandre	SISE-eaux
Chrome total	Cr	1389	CRT
Chrome VI	Cr ^{VI}	1371	CR6
Chrome III	Cr ^{III}	5871	CR3 et CR3cal*

*CR3cal : Chrome III calculé

1.1.1.2 Origines et sources de contamination

La présence de chrome dans l'environnement peut être d'origine géochimique ou anthropique. On peut illustrer les sources d'émission du chrome par le schéma de (Gombert 2005), Figure 1.

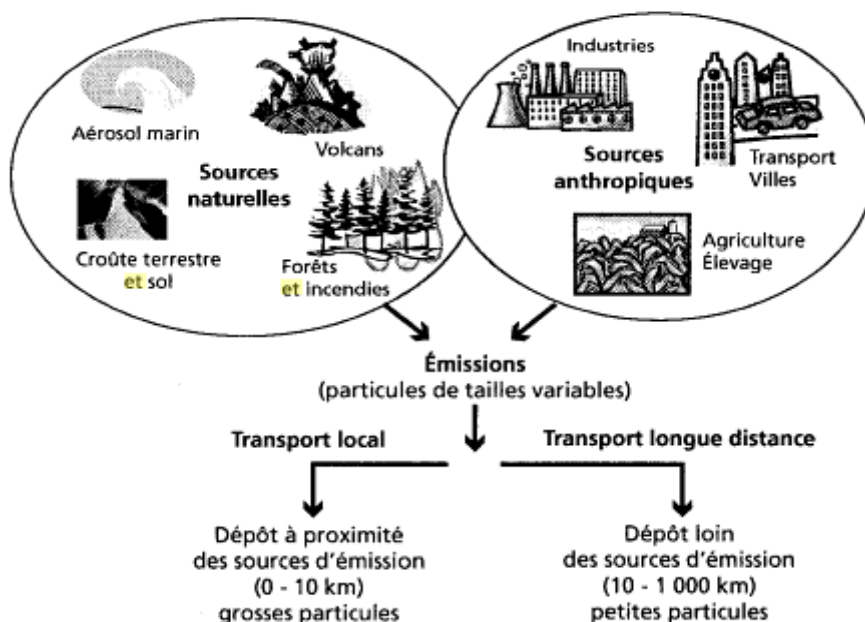


Figure 1 : Schéma d'émission, transport et dépôt des métaux sous format d'aérosols.

Source : Gombert (2005)

Concernant les sources géochimiques, le BRGM a publié des travaux sur le bassin hydrographique Rhône Méditerranée-Corse (RMC). (Sonney et al. 2005). Ces travaux indiquent que les teneurs en chrome dans les eaux souterraines sont généralement inférieures à 1 ou 2 µg/L, avec des valeurs pouvant être plus élevées pour les eaux très oxygénées sans pour autant dépasser la limite de qualité de 50 µg/L des EDCH. La présence de chrome total ne pouvant être due uniquement à la présence d'une activité anthropique, il est essentiel de corréliser les niveaux de concentration retrouvés dans les EDCH avec la nature des sols des ressources en eau. Pour le bassin RMC, le BRGM conclut que le risque de présence de chrome dans les eaux souterraines (ESO) est très faible, à l'exception des secteurs des Alpes internes, Corse alpine, Corse granitique et Pyrénées pour lesquels il existe une probabilité moyenne à faible de présence naturelle de chrome dans les eaux souterraines.

Les sources anthropiques de chrome dans les eaux de surface et les eaux souterraines sont principalement liées aux activités industrielles et/ou agricoles, des sources diffuses ou ponctuelles suite à des pollutions accidentelles. Tout comme pour l'origine géochimique, la saisonnalité peut avoir un impact important sur les niveaux de concentration retrouvés. En 2008, l'INERIS a étudié les résultats d'une campagne nationale d'action de réduction des substances dangereuses dans l'eau (RSDE). Cette campagne portait sur 2 876 sites d'eaux résiduares (31 % de rejets industriels, 68 % de centrales thermiques et nucléaires et 1 % de rejet urbains). Les résultats (INERIS 2015) montrent que 44 % des sites étudiés rejettent des eaux contenant du chrome total à des teneurs de l'ordre du µg/L au mg/L avec une moyenne à 364 µg/L pour les sites industriels. Le rapport note que le secteur de la chimie est le principal émetteur. En effet, le chrome peut intervenir comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation, dans les colorants et les peintures, mais également dans la composition de substances pharmaceutiques. Le chrome est également utilisé dans le domaine de la métallurgie, il permet une amélioration de la résistance des matériaux à la corrosion. Il peut également intervenir dans les traitements de surface ou l'industrie textile (traitement des cuirs et peaux).

Les niveaux de rejet peuvent être estimés par l'utilisation de la base de données du registre Français des émissions polluantes (iREP). Ce registre des rejets est un inventaire national des substances chimiques et/ou des polluants potentiellement dangereux rejetés dans l'air, l'eau et le sol. Ces informations sont consultables sur le site Internet du ministère de la Transition écologique et solidaire, www.irep.ecologie.gouv.fr

Le registre répertorie les établissements émettant du chrome et du chrome hexavalent (chrome VI). Il établit pour l'année 2013 :

- 118 établissements émettant du chrome ou ses composés ;
- 10 établissements en chrome VI et ses composés.

Le Tableau III liste, pour chaque type d'émission ou de rejet, le nombre de sites, l'émission totale et les niveaux d'émission observée en kg/an.

Tableau III : Nombre de sites émettant du chrome ou chrome VI dans l'eau, l'air et le sol. Source iREP, données 2013

		Emission directe dans l'eau	Emission indirecte dans l'eau	Rejet dans l'air	Rejet dans le sol
Chrome et ses composés	Nombre de sites	38	12	31	45
	Total émission en kg/an	34 200	17 000	9 300	14 500
	[min ; max] en kg/an	[52 ; 321 000]	[50 ; 13 800]	[851 ; 1 070]	[98 ; 14 481]
	n.d.*	80	106	87	73
Chrome VI et ses composés	Nombre de sites	7	3		
	Total émission en kg/an	412	403	Aucune donnée	Aucune donnée
	[min ; max] en kg/an	[31 ; 121]	[67 ; 182]		
	n.d.*	3	7	10	10

*n.d. : donnée en dessous du seuil réglementaire, pas d'obligation de déclaration l'année concernée, donnée non disponible ou incorrecte (définition iREP).

On note que les niveaux d'émission en chrome ou chrome VI sont variables selon le milieu de rejet. Concernant les émissions dans l'eau, les émissions directes sont réalisées dans le milieu naturel à des niveaux compris entre 52 et 321 000 kg/an de chrome.

Le Tableau IV synthétise le nombre de sites émettant du chrome et/ou du chrome VI dans l'eau, l'air ou le sol en fonction de leur activité principale.

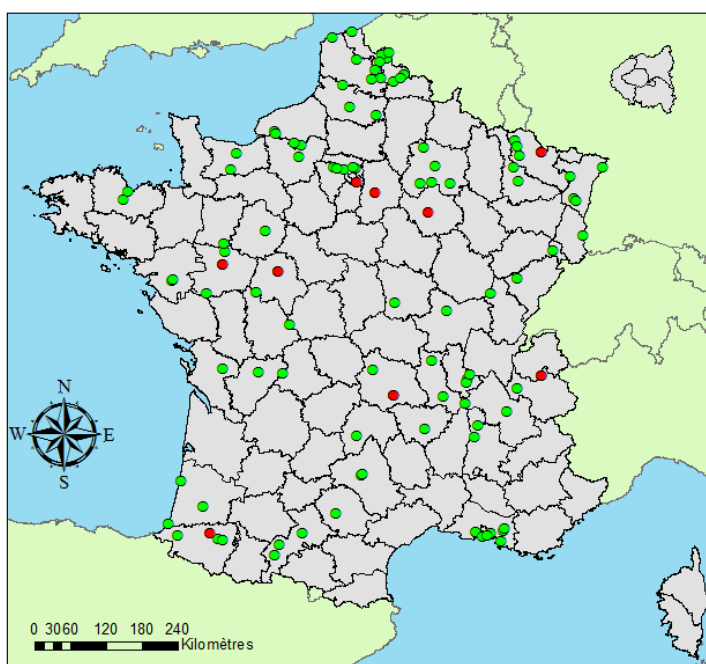
Tableau IV : Nombre de sites émettant du chrome et/ou du chrome VI dans l'eau, l'air et le sol. Source iREP, données 2013

Activités	Emission directe dans l'eau	Emission indirecte dans l'eau	Rejet dans l'air	Rejet dans le sol
Agro-alimentaire et boissons	1	/	1	6
Bois, papier et carton	3	/	/	12
Chimie et parachimie	9	/	2	2
Déchets et traitements	16	1	1	25
Energie	1	/	3	/
Industrie des cuirs et peaux, tannerie	/	7	/	/
Industries minérales	/	/	1	/
Mécanique, traitements de surfaces	2	2	4	/
Pétrole et gaz	1	/	3	/
Sidérurgie, métallurgie, coke	5	1	16	/

Activités	Emission directe dans l'eau	Emission indirecte dans l'eau	Rejet dans l'air	Rejet dans le sol
Textile et habillement, teinture, impression, laveries	/	1	/	/

Il ressort que la principale activité émettrice de chrome est « déchets et traitements ». Cette activité regroupe principalement des stations d'épuration ou des usines de dépollution. Pour les rejets dans l'air, on trouve principalement les activités en lien avec la sidérurgie et la métallurgie.

La Carte 1 localise les sites émetteurs de chrome et chrome VI.



Carte 1 : Localisation des sites émetteurs de chrome et chrome VI. (Cercle vert : chrome ; cercle rouge : chrome VI). Source iREP données 2013

1.1.1.3 Comportement du chrome dans le milieu naturel

Le comportement du chrome en milieu aqueux peut être décrit par un diagramme potentiel-pH des espèces dissoutes prédominantes du chrome (Beverkog and Puigdomenech 1997).

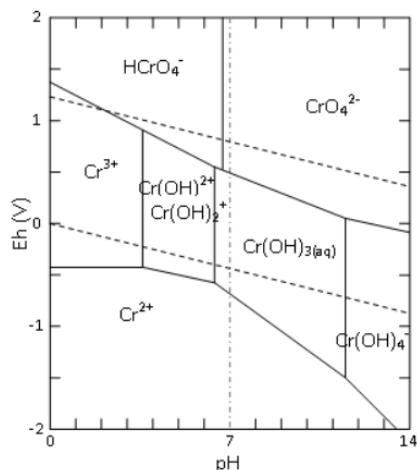


Figure 2 : Diagramme potentiel-pH de prédominance des espèces dissoutes du chrome à $[\text{Cr}(\text{aq})]_{\text{total}} < 10^{-6}$ molaires et à 25°C, d'après Beverskog et Puigdomenech (1997)

De récents travaux scientifiques (Kaprra et al. 2014) décrivent le rôle de certaines roches dans le processus de transformation du chrome III en chrome VI. Cette étude a révélé la présence de concentration importante en chrome VI dans des eaux de consommation grecques sans source d'activité anthropique à proximité des forages. Ce constat confirme la présence de chrome VI à l'état naturel puisque les auteurs notent que le chrome total était à 95 % sous forme VI. Cette situation serait observée lorsque le chrome serait en présence de roches ophiolitiques¹. Les auteurs recommandent de développer ou d'améliorer la méthode d'analyse pour l'analyse du chrome VI face aux nouvelles exigences en matière d'exposition humaine.

1.1.1.4 Niveaux de concentration observés dans des eaux destinées à la consommation humaine

Le Tableau V synthétise les niveaux de concentration observés dans des eaux de surface, des eaux souterraines, ainsi que dans des eaux destinées à la consommation humaine.

Tableau V : Synthèse des niveaux de concentration observés dans la littérature pour des eaux de surface, des eaux souterraines et des eaux destinées à la consommation humaine

Auteur	Site	Concentrations observées	Matrice	Observation/commentaires
Izbicki et al. (2015)	Californie ; 918 puits publics	1 à 32 µg/L. 31 % des échantillons d'eau > 1 µg/L et 4 % > 10 µg/L.	Puits eau d'alimentation.	97 % du CrTotal sous forme de CrVI Présence associée d'arsenic ; manganèse ; uranium

¹ Ensemble de roches appartenant à une portion de lithosphère océanique.

	1480 puits		67 % > 1 µg/L ; 25 % > 10 µg/L max : 69 µg/L.	
Kaprara et al. (2014)	Grèce Environ 600 sites répartis sur 9 zones du territoire.	Concentration entre 2 et 100 µg/L. LD estimée à 1,4 µg/L en CrVI	492 eaux potables 80 puits 29 sources	95 % du CrTotal sous forme CrVI. Présence de CrVI dans les eaux de surface et souterraine. Absence de corrélation entre CrVI et pH.
(Loock et al. 2014)	Afrique du Sud	Suivant les sites : Max à 198 et 220 µg/l en ESU. Max à 68 µg/l en EDCH Valeur moyenne annuelle entre 4 et 6 µg/L dans EDCH.	11 Eaux de surface 12 EDCH	Industrie. Etude proche fonderie. Episode de pollution.
Bourotte et al. (2009)	Brésil 14 puits peu profonds (i) 10 puits intermédiaires (ii) 7 puits profonds (iii)	En fonction de la profondeur : (i) [< 5 ; 10] µg/L (ii) [5 ; 25] µg/L (iii)[10 ; 120] µg/L	Eau souterraine étude d'un aquifère couvrant 54 municipalité.	Augmentation de la concentration en Cr ^{VI} en fonction de la profondeur de l'aquifère. L'absence de Cr à une faible profondeur confirme une origine géologique et la présence de Cr ^{VI} peut être associée à la présence de couples redox permettant la transformation Cr ^{III} vers Cr ^{VI} .
Fantoni et al. (2002)	Italie 58 échantillons ESO	[5 ; 73] µg/L.	Eau souterraine.	Oxydation du Cr ^{III} en Cr ^{VI} peut être réalisée par interaction entre la roche et l'eau, ainsi que des composés de MnO, O ₂ ,

L'arrêté du 11 janvier 2007 (2007) modifié décrit le programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution. Cet arrêté précise le contenu des analyses à réaliser en fonction du type d'échantillon. Le chrome doit être recherché dans les eaux superficielles (analyse type RS) et aux robinets du consommateur (analyse type D2, complémentaire aux mesures de routine réalisées). La fréquence de contrôle pour les analyses de type D2 est fonction de la population desservie et du débit distribué au sein d'une unité de distribution. Dans ce contexte, la fréquence annuelle de contrôle varie entre 0,2 (pour 50 habitants) et 12 fois (supérieur ou égal à 625 000 habitants). Pour la dernière catégorie, une analyse supplémentaire doit être réalisée par tranche supplémentaire de 25 000 m³/j du volume total. Pour les installations de moins de 50 habitants (ou moins de 10 m³/j), le chrome est analysé tous les 5 à 10 ans. Le nombre de données sur ces petites installations peut être insuffisant pour évaluer les niveaux d'exposition. Environ 43 % des stations de traitement et de production produisent moins de 100 m³ d'eau par jour. Les résultats des analyses réalisées par les ARS dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux sont enregistrés dans la base nationale SISE-Eaux.

Afin d'évaluer l'exposition de la population française au chrome, une requête sur la base nationale SISE-Eaux a été réalisée sur tous les résultats disponibles antérieurs à septembre 2012 selon la notion UDI logique (au robinet du consommateur ou à défaut en sortie d'usine). Cette extraction a permis de recenser 138 799 résultats exploitables dont 138 445 résultats relatifs au chrome total et

354 relatifs au chrome VI. Il a été observé que 96,2 % des résultats disponibles en chrome total (soit 133 191 résultats) sont inférieurs à une limite de quantification (Anses 2012).

1.1.1.5 Etat de l'art des pratiques analytiques

Conservation et prétraitement des échantillons d'eau

Pour le chrome total, les échantillons d'eau sont prélevés dans des flacons en plastique ou en verre brun et acidifiés à un pH inférieur à 2 (avec HNO₃). Dans le cadre des analyses du contrôle sanitaire des eaux, l'étape de minéralisation n'est pas nécessaire (2003). Les échantillons sont stables pendant 1 mois.

Pour le chrome VI, les conditions de conservation des échantillons sont plus strictes : il convient de conserver les échantillons à 4°C environ et de les analyser de préférence dans les 24 heures suivant le prélèvement. Le tableau VI liste les recommandations de températures et de durées de conservation.

Tableau VI : Synthèse de recommandations pour le chrome^{VI} concernant la température et la durée de conservation

Document	Température de conservation	Durée de conservation
NF EN ISO 18412 (eaux faiblement contaminées)	4°C	4 jours
EPA Method 218.7 (eaux de consommation)	4°C	14 jours
NF EN ISO 23913 (tous types d'eaux)	2°C à 5°C	24H

Techniques d'analyse

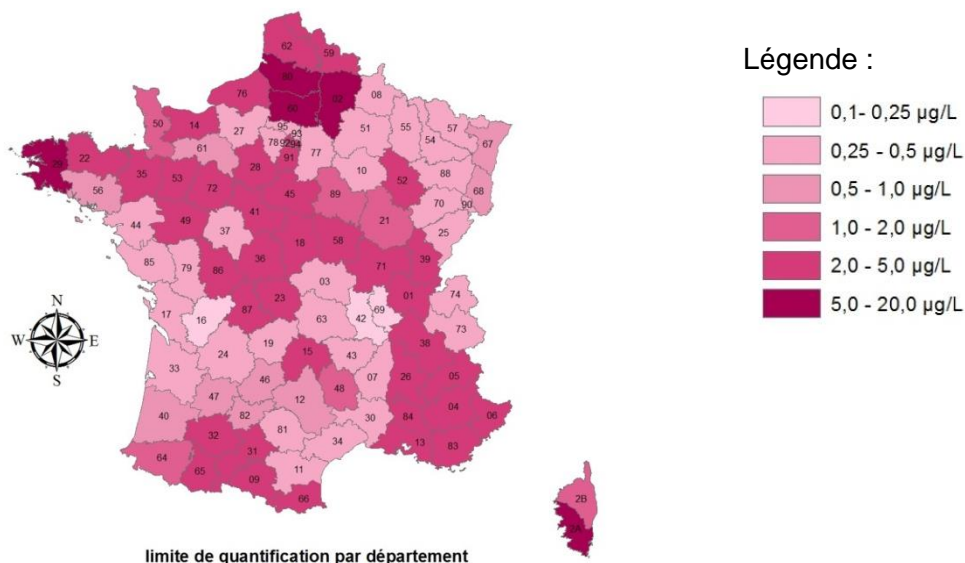
Pour le dosage du chrome total dans l'eau, il existe trois méthodes normalisées :

- NF EN ISO 11885 : dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) ;
- NF EN ISO 17294-2 : application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) ;
- NF EN 1233 : dosage du chrome - méthode par spectrométrie d'absorption atomique. Cette méthode d'absorption atomique est également décrite dans la norme multi-élémentaire NF EN ISO 15586 : dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite.

En France, pour le dosage du chrome total dans les EDCH, au 1^{er} janvier 2018, 52 laboratoires sont agréés par le Ministère chargé de la santé pour l'analyses du chrome total (et donc accrédités selon une ou plusieurs techniques) principalement par méthode en ICP-OES, et ICP-MS. Les limites de quantification dépendent de la méthode mise en œuvre (de l'ordre de 1 µg/L pour la méthode ICP-MS et 5 µg/L en ICP-OES).

L'exploitation des données issues de la base nationale SISE-Eaux permet d'estimer les limites de quantification des méthodes mises en œuvre dans le cadre du contrôle sanitaire (extraction réalisée pour l'année 2013). Ces valeurs sont généralement inférieures à 1 µg/L et compatibles avec les exigences de l'arrêté du 19 octobre 2017 (2017) relatif aux exigences de performances pour les méthodes mises en œuvre dans le cadre du contrôle sanitaire (limite de quantification de 6 µg/L).

La Carte 2 illustre l'état de l'art des limites de quantification en chrome total des laboratoires agréés pour le contrôle sanitaire des eaux pour l'année 2013.



Carte 2 : Etat de l'art des limites de quantification des laboratoires en 2013

Pour le dosage du chrome VI, les méthodes normalisées sont basées sur des réactions colorimétriques avec le 1,5-diphénylcarbazide. Ces méthodes peuvent être manuelles ou faire l'objet d'une automatisation en flux continu :

- ISO 11083 et NF T 90-043 : dosage du chrome VI - méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire (UV-visible) ;
- NF EN ISO 23913 : dosage du chrome VI - méthode par analyse en flux (FIA et CFA) et détection spectrométrique ;
- NF EN ISO 18412 : dosage du chrome VI - méthode photométrique pour des eaux faiblement contaminées.

Au 1^{er} janvier 2018, 21 laboratoires sont agréés par le Ministère chargé de la santé pour l'analyses du CrVI pour les EDCH en France avec une limite de quantification moyenne de 10 µg/L.

En complément des références citées ci-dessus, il existe une méthode de l'US-EPA (EPA 2011) pour la détermination du chrome VI dans les eaux de boissons, basée sur une analyse par chromatographie ionique.

1.2.2. Stratégie d'échantillonnage

Les données d'exposition présentées dans ce rapport découlent de deux campagnes d'analyse : (i) campagne ciblée sur des points d'intérêt ; (ii) campagne générale sur l'ensemble des départements français (gros débits et points aléatoires).

Campagne relative aux sites d'intérêt

En raison de la faible fréquence de quantification du chrome total observée dans le cadre du contrôle sanitaire, une stratégie d'échantillonnage visant à identifier les sites les plus vulnérables a été mise en place dans un premier temps à partir de résultats issus de différentes bases de données nationales sur la contamination des eaux :

- SISE-Eaux du Ministère chargé de la santé,
- ADES (Accès aux Données sur les Eaux Souterraines) du BRGM,
- iREP (Registres des Emissions Polluantes) de l'INERIS.

Ce travail a permis d'identifier 287 sites de prélèvement. La Figure 3 décrit le nombre de sites par base de données, ainsi que les critères de sélection. La synthèse de ce travail a été soumise aux Délégations Territoriales des Agences Régionales de Santé (DT-ARS), ce qui a permis de retenir 169 sites potentiellement contaminés par le chrome total et/ou le chrome VI.

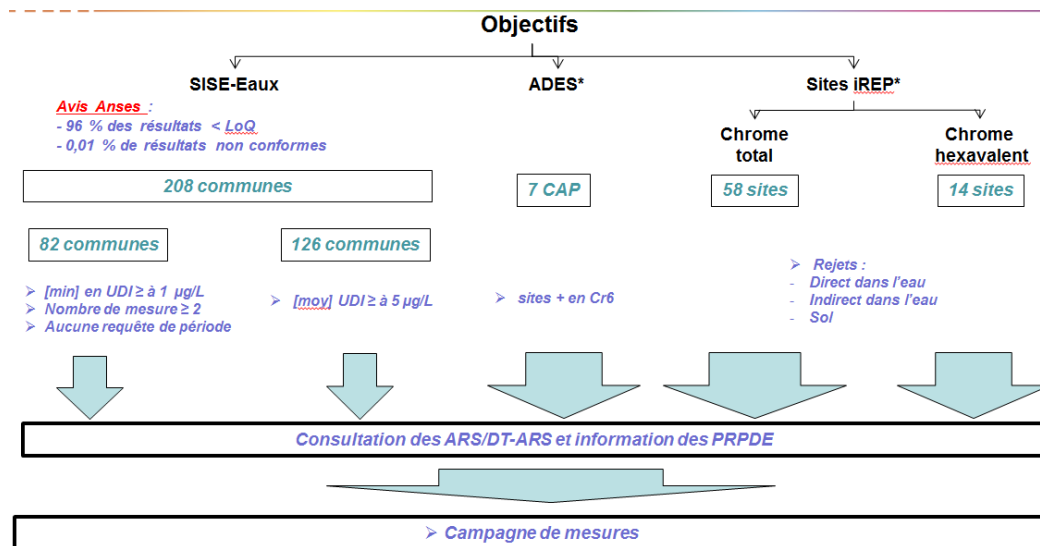
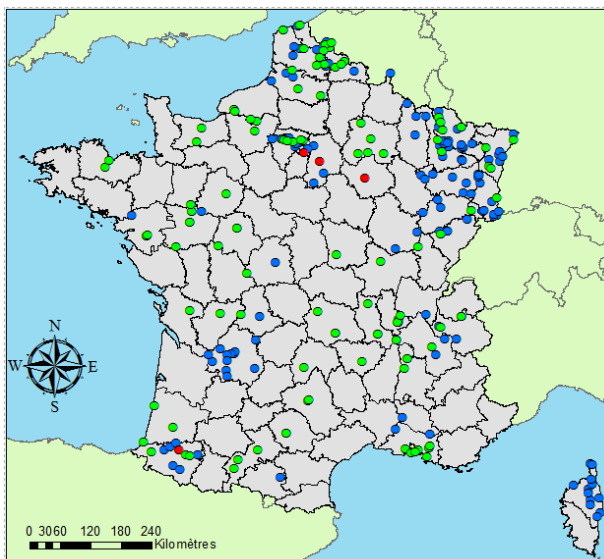
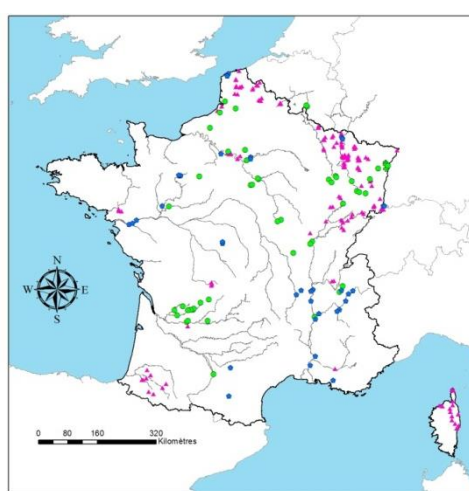


Figure 3 : Schéma de stratégie d'échantillonnage sur les sites d'intérêt



Carte 3 : Situation géographique des sites émettant du chrome ● et du chrome VI ● (source iREP 2013) et points de prélèvement de la 1^{ère} campagne chrome dans les EDCH ●

La stratégie d'échantillonnage a permis d'investiguer 19 régions, 37 départements et 147 sites. La Carte 4, indique la localisation des points de prélèvements. Chaque point est illustré par un symbole, afin de préciser l'origine de la sélection du point : iREP ; ADES ; SISE-Eaux ou choix de l'ARS. La figure 4 précise le nombre d'observations pour chaque sélection.



Carte 4 : Localisation des points de prélèvement de la campagne chrome en fonction de l'origine du site.

● iREP ● ADES ● SISE-Eaux .

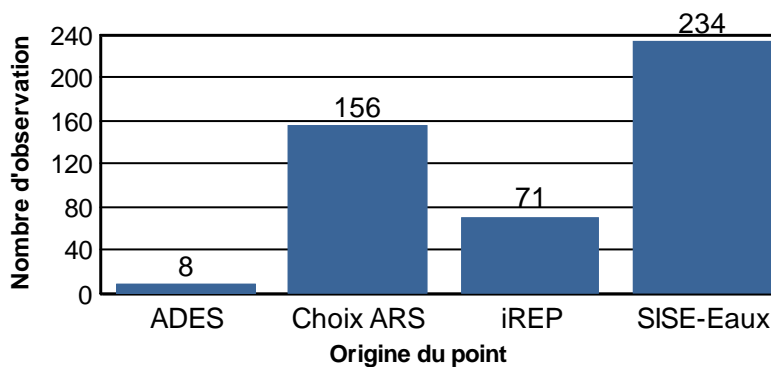


Figure 4 : Nombre d'observations suivant la sélection du point de prélèvement

Comme l'illustre la Carte 4, les données ne sont pas réparties de manière homogène sur le territoire national. On note que les données SISE-Eaux se répartissent sur 4 zones (nord ; nord-est ; Corse ; sud de l'Aquitaine). Les points issus des rejets industriels (base iREP) sont principalement localisés dans la vallée du Rhône avec quelques sites dans les vallées de la Seine et de la Loire.

Pour les données SISE-Eaux, la répartition des points s'explique partiellement par une performance hétérogène des laboratoires (avec une limite de quantification comprise entre 0,1 et 10 µg/L) et probablement par la nature des sols comme l'illustrent les nombreux points de prélèvement en Haute-Corse en lien avec la géologie et la présence d'unités alpines contenant du chrome à l'état naturel.

La Figure 5 précise le nombre d'observations par type d'eau.

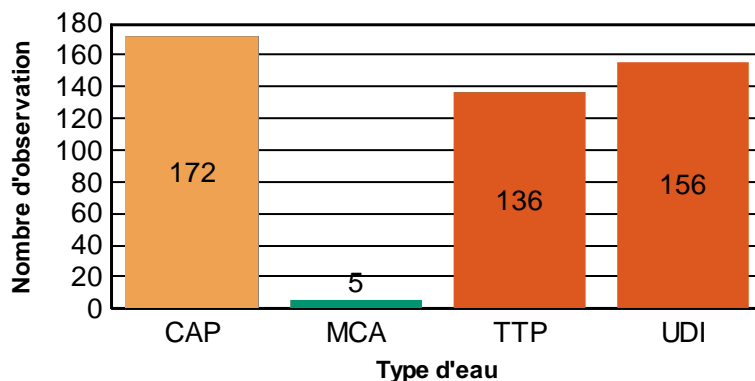


Figure 5 : Nombre d'observation par type d'eau

On note la présence de 5 sites correspondant à des mélanges de captages (MCA). La présence d'un nombre plus important de captages par rapport aux stations de traitement (TTP) et unités de distribution (UDI) est due au fait qu'une unité de distribution peut être alimentée par plusieurs ressources et à des investigations réalisées exclusivement sur des captages.

La Figure 6 précise la répartition de l'origine des eaux échantillonnées en fonction du contexte de la sélection des sites. 85 % des sites échantillonnés ont pour origine une eau souterraine, cette valeur est cohérente avec les 95 % des installations en France qui produisent une eau d'origine souterraine.

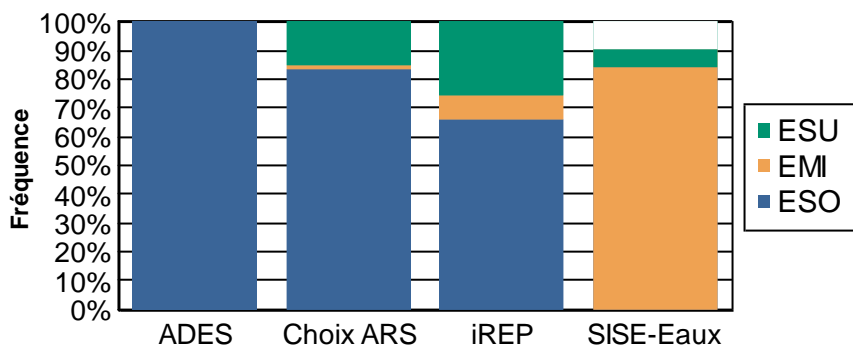


Figure 6 : Répartition de l'origine des eaux échantillons

Campagne relative aux gros débits et points aléatoires

Pour compléter cette première campagne dédiée aux points d'intérêt et disposer d'informations représentatives du territoire national, une deuxième campagne a été réalisée début 2018 avec, pour chaque département, un prélèvement d'eau réalisé au niveau de l'installation fournissant le plus important débit et un prélèvement d'eau réalisé sur une installation choisie aléatoirement. Cette stratégie d'échantillonnage permet d'être représentatif d'une proportion importante du débit national (20 à 25%). Sur les 184 sites échantillonnés, 118 sont issus d'eaux souterraines (64 %) et 66 issus d'eaux superficielles (36 %).

1.2.3. Méthodes d'analyses

Le développement de la méthode de spéciation du chrome est basé sur :

- la méthode 218.7 de l'US EPA (EPA 2011) pour la conservation des échantillons ;
- la note d'application de la société ThermoScientific (Kutscher et al. 2012) afin de prendre en compte les effets de matrice.

Les conditions opératoires détaillées et données de validation de méthode sont précisées dans le document Anses « Méthode d'analyse du chrome hexavalent dans les eaux » (Anses 2016).

Le prélèvement est réalisé après un écoulement d'environ 2 minutes. Pour les prélèvements réalisés sur robinetterie, les mousseurs ont été préalablement enlevés. Trois flacons étaient mis à disposition (i) 1 flacon PET de 100 mL avec du sulfate d'ammonium à 33 g/L pour l'analyse en spéciation, (ii) 1 flacon en PET de 100 mL stabilisé à l'acide nitrique à réception pour l'analyse des métaux totaux, (iii) 1 flacon non stabilisé utilisé pour dopage ou des essais complémentaires. Lors du transport, les flacons ont été conservés à l'obscurité et à 4°C par des blocs de froid.

Les Tableau VII et Tableau VIII synthétisent les conditions opératoires pour l'analyse du chrome total par ICP MS selon la norme NF EN ISO 17294-2 et l'analyse du chrome VI.

Tableau VII : Conditions opératoires pour l'analyse du chrome total

Étapes	Conditions opératoires
Prélèvement des échantillons d'eau	Flacon PET 100 mL stabilisé avec 1 mL d'acide nitrique à 70%
Analyse	Equipement : ICP-MS (Thermo) avec une chambre de collision
Contrôle qualité	Contrôle externe : eau canadienne type TM Contrôle interne : LQ, 5 µg/L, et 20 µg/L, Blanc d'injection Utilisation d'un étalon interne de Rhodium à 10 µg/L Dopage d'échantillons

Tableau VIII : Conditions opératoires pour l'analyse du chrome VI

Étapes	Conditions opératoires
Prélèvement des échantillons d'eau	Flacon PET 100 mL avec 1 mL d'une solution de sulfate d'ammonium/hydroxyde d'ammonium
Analyse	Equipement : ICS 5000 et ICP-MS (Thermo) Chromatographie ionique : Pré colonne : AG 7 2x 50 mm Eluant : Acide nitrique à 0,4 mol/L
Contrôle qualité	Contrôle à 1 µg/L dans une eau minérale Blanc d'injection Utilisation d'un étalon interne de Rhodium à 1 µg/L Confirmation des échantillons par le calcul du ratio Cr ⁶ /Cr ³ +/- 25 %, Dopage aléatoire d'échantillons

Les méthodes d'analyse du chrome VI et du chrome total ont été validées suivant la norme NF T 90-210 dans les matrices eau de surface, eau souterraine et eau destinée à la consommation humaine. La limite de quantification obtenue est de 0,2 µg/L et une vérification de l'exactitude sur deux autres niveaux a été réalisée. Outre les essais de dopage des échantillons, l'exactitude de la méthode a été vérifiée à travers la participation à des essais inter laboratoires. Les incertitudes intra-laboratoires élargies pour cette méthode sont de l'ordre de 50 % pour le chrome VI à la limite de quantification et 30 % aux autres niveaux de concentration.

Les travaux de caractérisation de méthode ont mis en évidence une interférence entre le chrome III et l'ion carbonate que n'a pas permis de valider la méthode pour le chrome III. Par conséquent les résultats de chrome III sont issus de la différence entre le résultat de chrome total et de chrome VI (Chrome III = Chrome total – Chrome VI).

2. Résultats

2.1. Résultats relatifs aux sites d'intérêt

2.1.1. Résultats chrome hexavalent et chrome total

Les résultats de la campagne portant sur les sites dits d'intérêt, débutée à l'automne 2013, sont présentés dans ce paragraphe. Les illustrations présenteront les résultats en chrome total et en chrome VI.

Le Tableau IX synthétise les résultats obtenus pour le chrome total et le chrome VI :

- Fréquences de résultats supérieurs à la limite de quantification (0,2 µg/L),
- Amplitudes des teneurs retrouvées,
- Médiane et moyenne pour chaque type d'installation.

Environ 60 % des échantillons en chrome total sont supérieures à la limite de quantification du laboratoire. En chrome VI, la fréquence des échantillons présentant une concentration supérieure à 0,2 µg/L est comprise entre 20 et 50 % en fonction du lieu du prélèvement.

Tableau IX : Synthèse des résultats en chrome total et en chrome VI de la campagne 2013 relative aux sites d'intérêts

	Chrome total			Chrome VI		
	% échantillons > limite de quantification (0,2 µg/L)	Etendue des concentrations (en µg/L)	Médiane (Md) Moyenne (M) (en µg/L)	% échantillons > limite de quantification (0,2 µg/L)	Etendue des concentrations (en µg/L)	Médiane (Md) Moyenne (M) (en µg/L)
CAP	69 %	[<0,2 - 34]	Md : 0,34 M : 1,74	42 %	[<0,2 - 25]	Md : 0,1 M : 1,08
MCA	40%	[<0,2 - 0,4]	Md : 0,1 M : 0,19	20 %	[<0,2 - 0,3]	Md : 0,0 M : 0,08
TTP	65 %	[<0,2 - 17]	Md : 0,31 M : 1,59	51 %	[<0,2 - 17]	Md : 0,22 M : 1,17
UDI	72 %	[<0,2 - 32]	Md : 0,4 M : 2,40	52 %	[<0,2 - 24]	Md : 0,21 M : 1,91

Aucun résultat supérieur à la limite de qualité en chrome total (50 µg/L) n'a été mis en évidence. Les valeurs maximales atteignent 34 µg/L pour le chrome total sur un captage et 24 µg/L pour le chrome VI dans une eau traitée. On peut également noter que les valeurs médianes sont inférieures aux valeurs moyennes quel que soit le type d'eau. Le Tableau X et le Tableau XI illustrent cette dispersion.

Une évaluation de la distribution de la concentration en chrome a été réalisée suivant le scénario suivant. Les résultats inférieurs à la limite de détection (0,07 µg/L) sont corrigés par la valeur « 0 ». Les résultats compris entre la limite de détection (0,07 µg/L) et la limite de quantification (0,2 µg/L) sont corrigés par la valeur « 0,1 ». Le tableau ci-dessous présente les résultats de ce scénario en distinguant les données issues des captages, des unités de traitement et des unités de distribution.

Tableau X : Percentiles 25, 50, 75 et 95 de la concentration en chrome total (µg/L), en fonction du point de prélèvement

	Nombre échantillons	Moyenne	P25	P50	P75	P95
CAP	172	1,74	0,1	0,34	0,85	10
MCA	5	0,19	0,1	0,1	0,29	0,38
TTP	136	1,59	0,1	0,31	0,91	10
UDI	156	2,40	0,1	0,4	1,1	17

La distribution des résultats de chrome total, suivant le scénario décrit ci-dessus, ne montre pas de différence dans la répartition des teneurs en chrome total entre captages et TTP. Par contre, on note une élévation de la valeur moyenne entre la station de traitement et l'unité de distribution. Pour les teneurs en chrome VI on note des teneurs légèrement supérieures en TTP (Tableau XI).

Tableau XI : Percentiles 25, 50, 75 et 95 de la concentration en chrome VI (µg/L) en fonction du point de prélèvement

	Nombre échantillons	Moyenne	P25	P50	P75	P95
CAP	172	1,08	0,0	0,10	0,45	6,2
MCA	5	0,08	0,0	0,0	0,10	0,27
TTP	136	1,17	0,1	0,22	0,57	6,9
UDI	156	1,91	0,0	0,21	0,70	14

La Figure 7 présente la répartition des concentrations pour le chrome total et le chrome VI pour les captages, les unités de traitement et les unités de distribution.

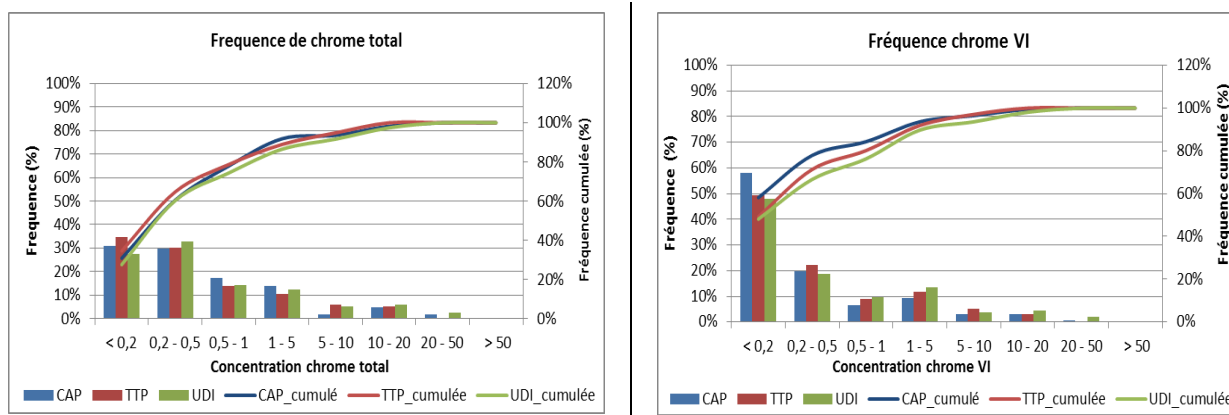


Figure 7 : Distribution de classes de concentration pour le chrome total et le chrome VI

Ces résultats de distribution des données mettent en évidence une légère augmentation de la présence de chrome VI dans les réseaux de distribution. La fréquence de résultats inférieurs à la limite de quantification est de l'ordre de 30 % en chrome total et 50 % en chrome VI. Concernant ce dernier, les résultats en captage sont généralement inférieurs aux résultats en sortie station de traitement et en réseau de distribution.

Le Tableau XII présente la fréquence d'échantillons d'eau contenant plus de 6 µg/L en chrome total et en chrome VI pour chaque type d'installation.

Tableau XII : Fréquence des échantillons d'eau dont la concentration en chrome total ou en chrome VI est supérieure à 6 µg/L en fonction du point de prélèvement

	Cr Total supérieur à 6 µg/L	Cr VI supérieur à 6 µg/L
CAP	8 %	5 %
TTP	9,5 %	6,5 %
UDI	13 %	10 %

L'évolution du rapport chrome VI / chrome total a été également suivi dans les différents types d'installation. La figure 8 illustre les résultats obtenus pour les points de prélèvement dont les concentrations en chrome total et en chrome VI étaient supérieures à la limite de quantification.

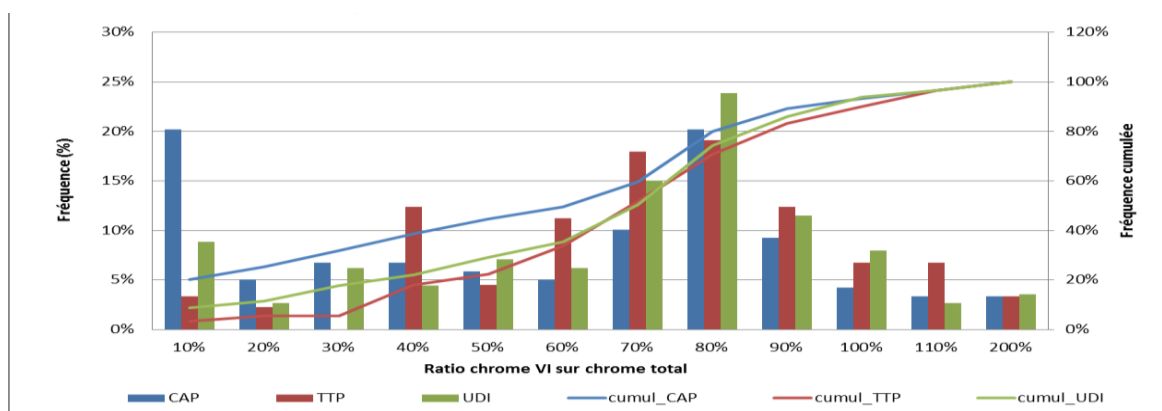
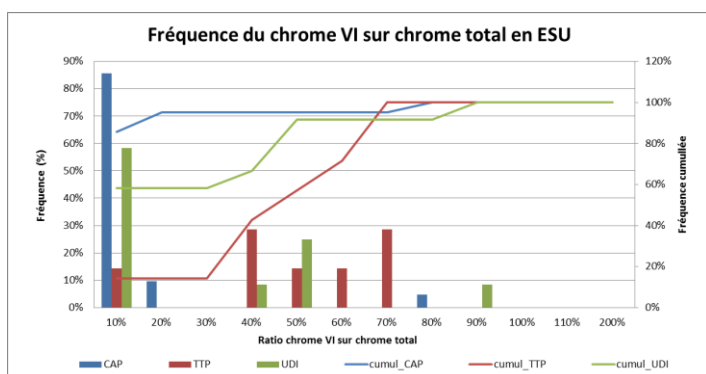


Figure 8 : Distribution des rapports Cr VI / Cr total en fonction du point de prélèvement (captage, sortie station de traitement et unité de distribution)

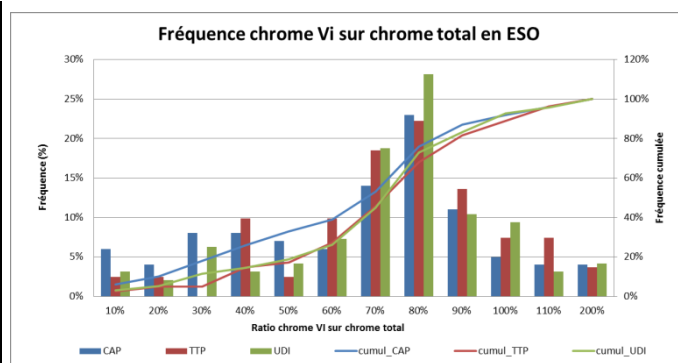
La Figure 8 montre qu'environ 20 % des captages présentent un rapport Cr^{VI} / Cr total inférieur à 10 %. Cette fréquence est inférieure à 5 % en TTP et inférieure à 10 % en UDI.

Le traitement des données en distinguant l'origine de l'eau (Figure 9) montre des profils différents entre les échantillons d'eau d'origine superficielle et ceux d'origine souterraine. Cette différence est particulièrement marquée dans les captages d'eau superficielle où 86 % des échantillons d'eau contiennent moins de 10 % de chrome VI, contre un peu plus de 5% en eau souterraine. Concernant les données issues des TTP et UDI, il est difficile de tirer des conclusions en raison d'un effectif faible.

Pour les eaux souterraines, on note une proportion de chrome VI plus importante quel que soit le point de prélèvement.



Fréquence en eaux superficielles
(n= 21 CAP ; 7 TTP ; 12 UDI)

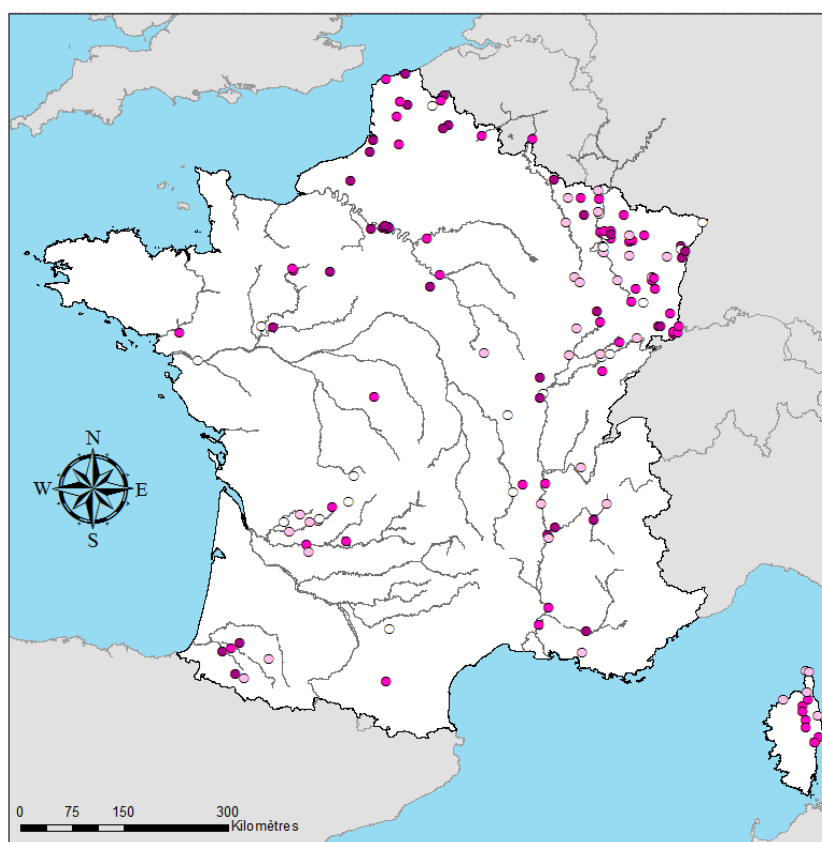


Fréquence en eaux souterraines
(n= 98 CAP ; 79 TTP ; 94 UDI)

Figure 9 : Distribution des rapports Cr^{VI} / Cr total en fonction de l'origine de l'eau et du point de prélèvement

Sur la base des données disponibles, une représentation graphique a été réalisée afin d'observer le ratio Cr^{VI} sur chrome total sur les différents réseaux de distribution investigués (Carte 5). Cette représentation ne met pas en évidence de secteur géographique, des proportions importantes de chrome VI étant observées dans les différents secteurs géographiques.

Certains points d'intérêt ayant présenté des teneurs en chrome hexavalent supérieures à 6 µg/L correspondent à des pollutions industrielles historiques (Yvelines) ayant déjà fait l'objet de nombreuses investigations (Philipot et al. 1985).

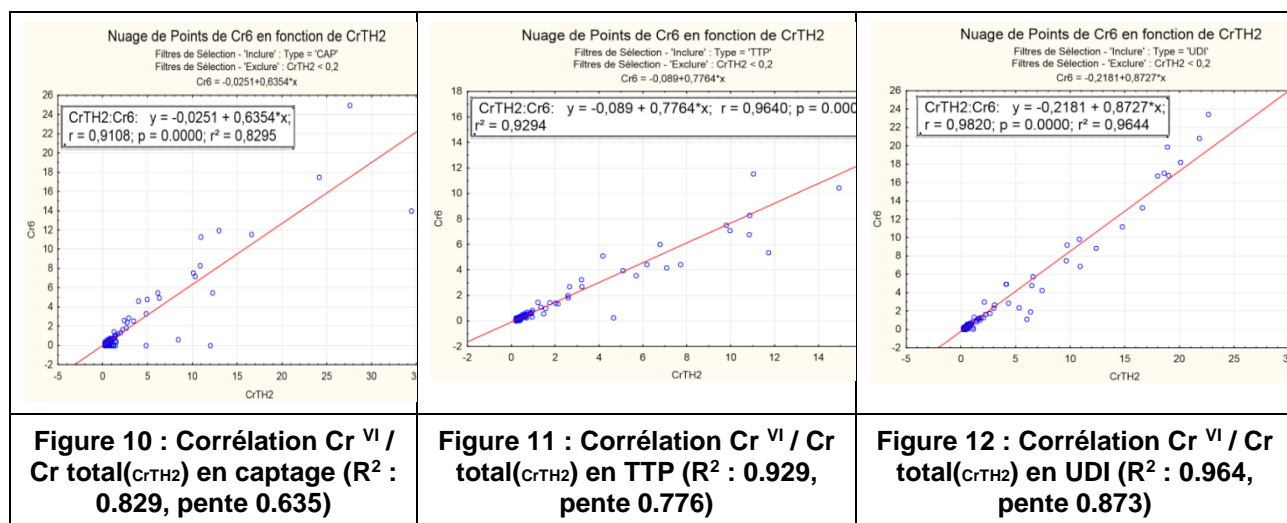


Rapport Cr^{VI} / Cr total :

- < 10 %
- 10 à 50 %
- 50 à 80 %
- > 80 %

Carte 5 : Répartition de la fraction Cr^{VI} / CrTotal en UDI

La littérature scientifique (Fantoni et al. 2002, Kaprara et al. 2014, Seidel and Corwin 2013) fait état d'une corrélation entre le chrome total et le chrome VI. Les figures 10 à 12 illustrent cette corrélation dans les différents types d'eau investigués.



On note que la corrélation Cr^{VI} / Cr total est meilleure en TTP et surtout en UDI par rapport aux résultats de captages avec des pentes qui augmentent entre CAP, TTP et UDI, illustrant l'oxydation Cr^{III} en Cr^{VI} en filière de traitement et en réseau de distribution. Ces résultats apparaissent cohérents avec ceux de la littérature (Izbicki et al. 2015, Kaprara et al. 2014) qui mettent en évidence une présence du chrome principalement sous la forme de chrome hexavalent en réseau de distribution, ainsi qu'une forte corrélation entre Cr^{VI} et Cr total. En effet l'oxydation du chrome III en chrome VI présente une cinétique rapide en présence de chlore (Chebeir and Liu 2016).

2.1.2. Corrélation du chrome total avec d'autres éléments métalliques

En complément des mesures de chrome total et de chrome VI, plusieurs métaux ont été analysés afin d'identifier une éventuelle corrélation entre les concentrations en chrome et les concentrations d'autres éléments métalliques. Cette corrélation avait été mise en évidence par le BRGM (Lion et al. 2008) entre le chrome et le nickel dans les eaux souterraines de la Réunion.

Sur les 47 éléments métalliques mesurés, 10 n'ont jamais été détectés (Te ; Eu ; Tb ; Ho ; Er ; Tm ; Yb ; Lu ; Hf ; Th) et 8 autres n'ont jamais été quantifiés (Be ; Zr ; Ag ; Pr ; Sm ; Gd ; Dy ; Bi). Le tableau XIII liste les éléments pour lesquels des concentrations ont été quantifiées.

Tableau XIII : synthèse de 28 éléments métalliques quantifiés dans les échantillons d'eau brute

	Limites de détection (LD)	Nombre d'échantillons	Nb éch. inférieur à la	% éch. inférieur à la	Percentile 5	Percentile 25	Médiane	Percentile 75	Percentile 95	Maximum
	µg/L		µg/L		µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Li	0,3	469	16	3%	0,5	1,4	2,8	6,8	34,0	636,2
B	0,3	469	0	0%	1,6	5,6	11,6	24,4	57,9	370,9
Al	0,3	469	27	6%	0	1,1	3,1	10,8	88,3	3920,0
Ti	0,3	469	266	57%	0	0	0,0	0,5	2,6	35,8
V	0,3	469	229	49%	0	0	0,5	0,5	1,4	12,8
Cr	0,07	469	35	7%	0	0,1	0,4	0,9	10,9	34,4
Mn	0,3	469	210	45%	0	0	0,5	3,07	84,7	1393,0
Fe	0,3	469	1	0%	1,3	2,7	6,5	23,9	827,1	7841,0
Ni	0,3	469	116	25%	0	0,5	0,5	2,3	12,9	53,3
Co	0,3	469	444	95%	0	0	0,0	0	0,5	18,3
Cu	0,3	469	77	16%	0	0,5	4,2	12,2	61,0	916,1
Zn	0,3	469	16	3%	0,5	2,7	6,8	15,9	84,8	1592,0
Ga	0,3	469	31	7%	0	1,0	2,0	3,7	8,2	23,2
Ge	0,3	469	464	99%	0	0	0,0	0	0	1,2
As	0,3	469	268	57%	0	0	0,0	0,5	7,0	72,3
Se	0,3	469	277	59%	0	0	0,0	0,5	1,6	3,4
Rb	0,3	469	82	17%	0	0,5	0,5	2,4	12,2	92,5
Sr	0,3	469	0	0%	104,9	248,6	474,0	736,6	2278,4	29180,0
Mo	0,3	469	302	64%	0	0	0,0	0,5	1,5	9,5
Cd	0,3	469	464	99%	0	0	0,0	0	0	2,0
Sn	0,3	469	462	99%	0	0	0,0	0	0	11,0
Sb	0,3	469	443	94%	0	0	0,0	0	0,5	6,8
Cs	0,3	469	403	86%	0	0	0,0	0	2,7	93,0
La	0,3	469	460	98%	0	0	0,0	0	0	2,2
Ce	0,3	469	450	96%	0	0	0,0	0	0	4,7
W	0,3	469	464	99%	0	0	0,0	0	0	2,9
Tl	0,3	469	461	98%	0	0	0,0	0	0	5,6
Pb	0,3	469	281	60%	0	0	0,0	0,5	3,2	63,3

	Limites de détection (LD)/l	Nombre d'échantillons	Nb éch. inférieur à la	% éch. inférieur à la	Percentile 5 µg/L	Percentile 25 µg/L	Médiane µg/L	Percentile 75 µg/L	Percentile 95 µg/L	Maximum µg/L
U	0,3	469	144	31%	0	0	0,5	1,3	3,8	47,5

Sur la base des paramètres retenus dans le Tableau XIV, une matrice de corrélation a été réalisée suivant les variables « type d'installation (CAP-MCA-TTP-UDI) » et « origine de l'eau (ESO-ESU-EMI) ». Sur la base des paramètres retenus, l'évaluation porte sur l'analyse de 28 éléments métalliques quantifiés. Les résultats sont calculés avec une corrélation significative à $p < 0,05$. Le tableau précise également le nombre d'observations pour chaque couple « type d'installation / origine de l'eau ».

Tableau XIV : Tableau de synthèse des éléments métalliques corrélés au chrome (R^2)

	ESU	ESO	EMI
CAP	n= 26 Ni (0,75)	n= 146 Se (0,29)	Aucune donnée
MCA	n<3	n= 4 V (0,95) ; As (0,99)	n<3
TTP	n= 19 aucune corrélation	n= 108 aucune corrélation	n= 9 Fe (0,67) ; Ni (0,99) ; Cu (0,73) ; Zn (0,97)
UDI	n= 18 V (0,75) ; Ni (0,86) ; Zn (0,81)	n= 124 Se (0,51)	n= 14 Ni (0,93)

Concernant les autres combinaisons, on note une corrélation du chrome avec le nickel (CAP-ESU ; UDI-ESU ; UDI-EMI et TTP-EMI). On note également des corrélations avec le vanadium, le zinc et le sélénium, ainsi que des corrélations ponctuelles avec l'arsenic, le cuivre et le fer. Ces résultats peuvent être, dans certains cas, liés à la nature des matériaux utilisés pour le transport et pour la distribution (robinetterie).

2.1.3. Evolution du chrome dans différents réseaux de distribution

La campagne d'analyses relative aux sites d'intérêt a permis d'examiner l'impact des stations de traitement et du réseau de distribution sur l'évolution des teneurs en chrome et leur spéciation. Ces travaux se sont focalisés sur les sites présentant une teneur en chrome total en TTP supérieure à 5 µg/L, soit 16 sites répartis sur 5 départements (54 ; 64 ; 68 ; 78 ; 2B) majoritairement de type « eau souterraine » (14 sites).

Trois types de comportement peuvent être observés : concentrations en chrome VI et en chrome total constantes sur l'ensemble de la filière ; augmentation du rapport Cr^{VI} / Cr total dans la filière et évolution des teneurs en chrome VI et en chrome total sur certains points de la filière. Ces résultats sont illustrés en figure 13.

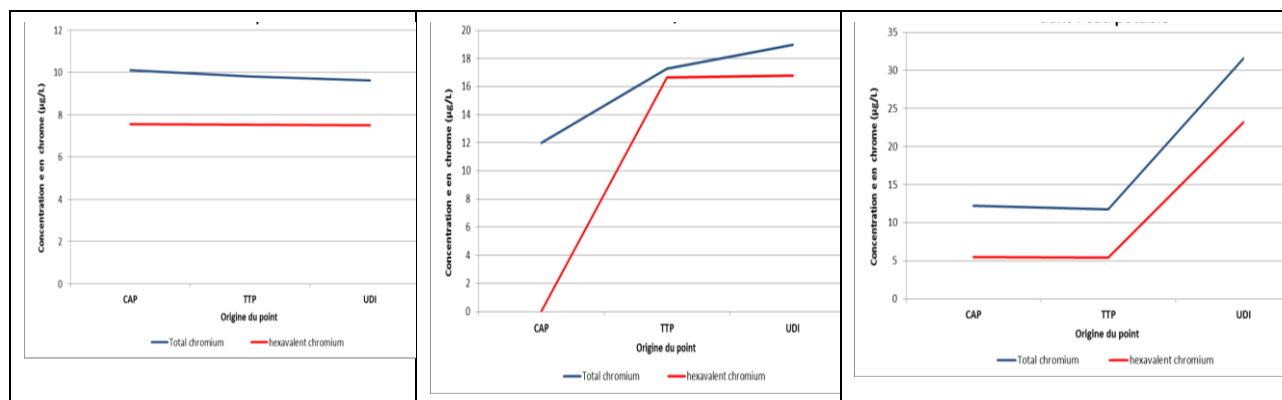


Figure 13 : Exemples d'évolutions des teneurs en chrome total et chrome VI depuis la ressource jusqu'au réseau de distribution

Cette étude a également permis d'évaluer un site complexe avec plusieurs unités de distribution alimentées par plusieurs captages. La figure 14 illustre la concentration en chrome VI (rouge) et en chrome III (bleu). La somme des deux représente la concentration en chrome total. Les niveaux de concentration en chrome total aux captages se situent entre 5 et 35 µg/L. La proportion de chrome VI se situe entre 0 et 90 % en fonction du captage. En sortie de station de traitement et dans les unités de distribution, la concentration en chrome total est d'environ 20 µg/L avec une proportion de chrome VI beaucoup plus importante qu'en captage atteignant 90 à 100 %.

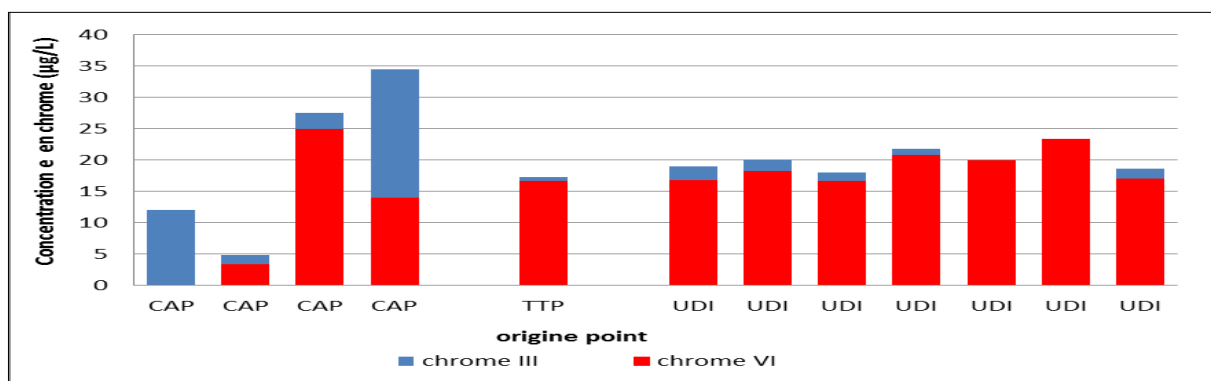


Figure 14 : Evolution du chrome III (bleu) et du chrome VI (rouge) dans un réseau de distribution alimenté par plusieurs captages et alimentant plusieurs unités de distribution

2.1.4. Evolution temporelle des teneurs pour les sites présentant des teneurs en chrome total supérieures à 6 µg/L

Les échantillons d'eau présentant une teneur en chrome total supérieure à 6 µg/L ont fait l'objet d'un nouvel échantillonnage lors de la seconde campagne (en 2018), afin de vérifier la stabilité des teneurs mesurées. Dans ce cadre, 25 sites ont pu faire l'objet d'une nouvelle analyse. L'évolution des concentrations est représentée en Figure 15 avec les corrélations entre chrome total 2013 et chrome total 2018, d'une part, et entre chrome VI 2013 et chrome VI 2018, d'autre part. Ces résultats mettent en évidence des teneurs assez différentes entre ces deux campagnes avec des coefficients de corrélation assez faibles en particulier pour le chrome VI, sans toutefois observer de tendance générale à la baisse ou à la hausse des concentrations. Les différences de résultats entre ces deux campagnes peuvent être attribuées à une évolution de la qualité de la ressource ou à une variabilité des concentrations notamment dans les cas d'une origine anthropique.

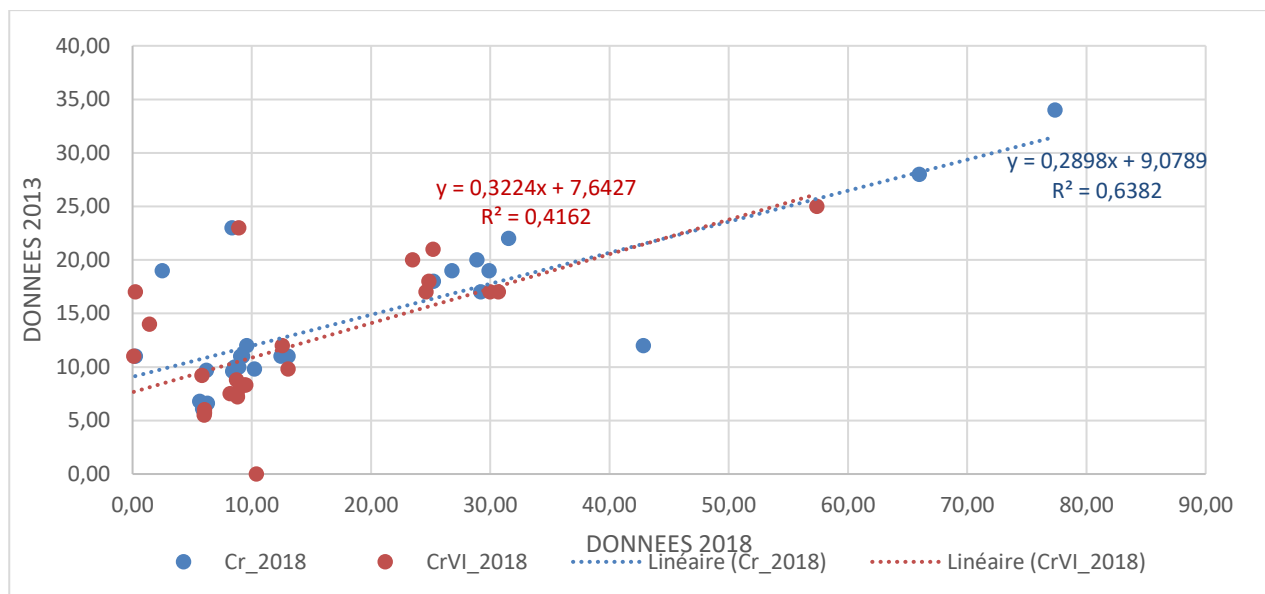


Figure 15 : Teneurs en chrome total et en chrome VI observées en 2013 en fonction des teneurs observées en 2018

2.2. Résultats de la seconde campagne (plus gros débits et points aléatoires)

Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent la campagne qui a été réalisée au début de l'année 2018 sur les installations fournissant le plus important débit et sur des points aléatoires de chaque département.

La répartition des concentrations en chrome VI et chrome total observées sur les différents points de prélèvements est représentée dans le Tableau XV.

Environ 30 % des TTP et UDI et 50 % des captages échantillonnés présentent une concentration en chrome total supérieure à la limite de quantification du laboratoire (0,2 µg/L).

Pour le chrome VI, la fréquence de résultats supérieurs à 0,2 µg/L est d'environ 10 %.

Tableau XV : Synthèse des résultats en chrome total et en chrome VI de la campagne 2018 relative aux plus gros débits et points aléatoires

	Chrome total		Chrome VI	
	% échantillons > limite de quantification (0,2 µg/L)	Etendue des concentrations (en µg/L)	% échantillons > limite de quantification (0,2 µg/L)	Etendue des concentrations (en µg/L)
CAP et MCA	50 %	[<0,2 - 2,9]	10 %	[<0,2 - 2,4]
TTP	31 %	[<0,2 - 3,5]	12 %	[<0,2 - 2,3]
UDI	30 %	[<0,2 - 3]	13 %	[<0,2 - 2,3]

Quel que soit le point de prélèvement, ces résultats mettent en évidence des résultats toujours inférieurs à 4 µg/L pour le chrome total et toujours inférieurs à 3 µg/L pour le chrome VI.

La Figure 16 représente la répartition des teneurs en chrome total et chrome hexavalent selon le point de prélèvement (captage, station de traitement et réseau de distribution).

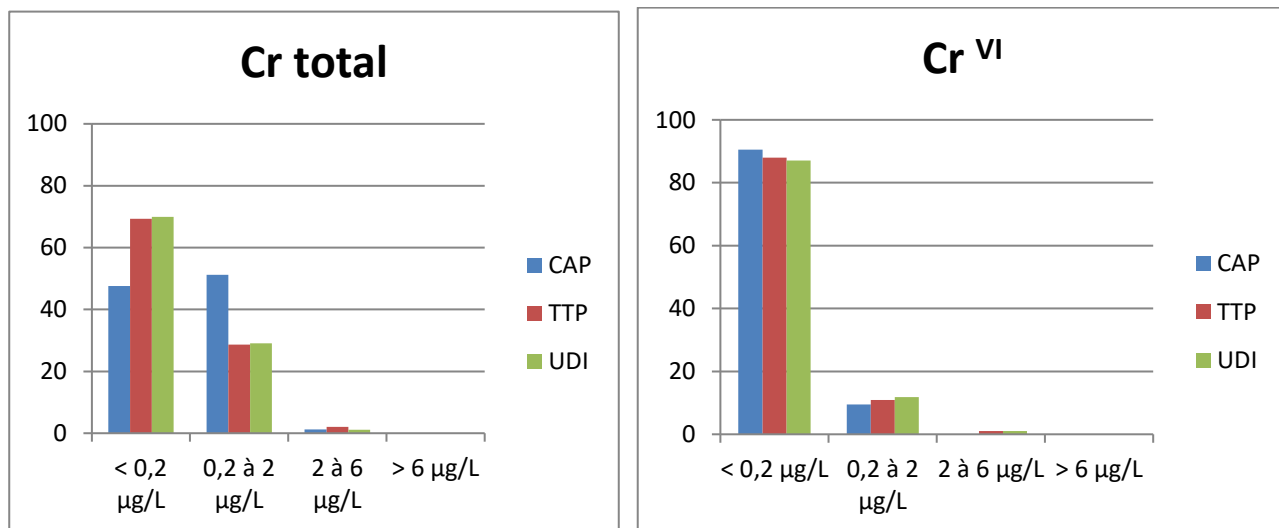


Figure 16 : Répartition des teneurs en chrome total et en chrome VI, en captage (CAP), station de traitement (TTP) et réseau de distribution (UDI) pour les gros débits et points aléatoires

Les concentrations en chrome total sont inférieures à la limite de quantification (0,2 µg/L) pour la moitié des échantillons d'eau prélevés au niveau des captages et pour environ 70 % des échantillons d'eau prélevés au niveau des TTP ou en UDI,

Les résultats obtenus en Chrome VI sont inférieurs à la limite de quantification (0,2 µg/L) dans plus de 85 % des échantillons d'eau analysés.

La Figure 17 représente la répartition des teneurs en chrome total et en chrome VI dans les captages en fonction de l'origine de l'eau (ESO/ESU).

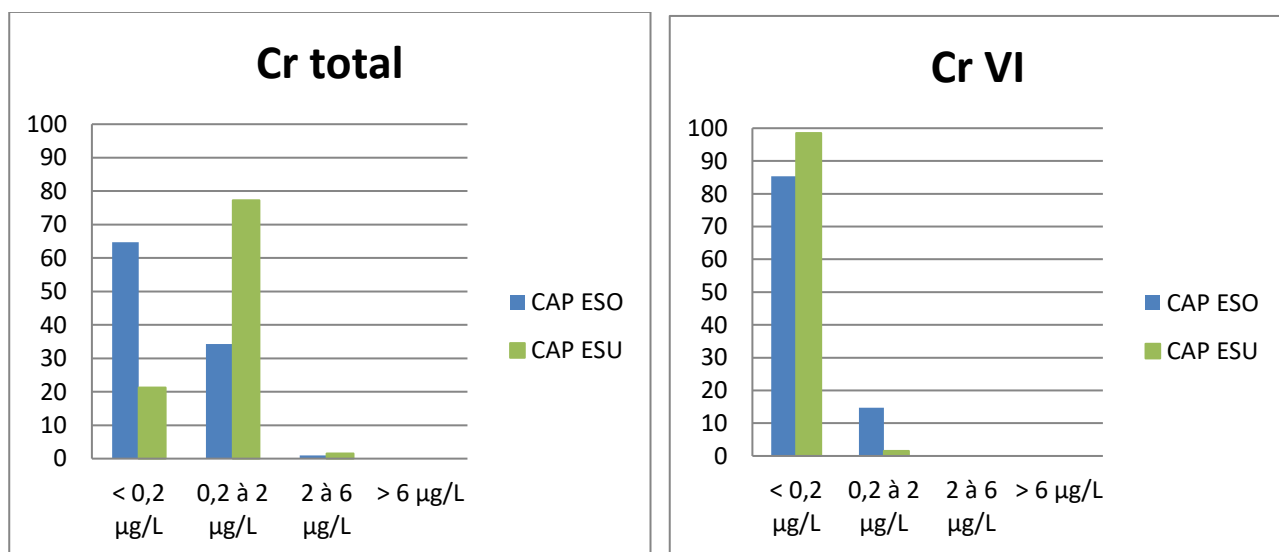


Figure 17 : Répartition des teneurs en chrome total et en chrome VI, en captage, en fonction de l'origine de l'eau (ESO/ESU)

Les teneurs relevées pour le chrome total en eau superficielle apparaissent légèrement supérieures à celles des eaux souterraines avec une majorité d'échantillons présentant des teneurs comprises entre 0,2 et 2 µg/L.

Pour le chrome hexavalent, la répartition des concentrations est comparable avec plus de 80 % des captages d'eau souterraine et superficielle inférieurs à 0,2 µg/L.

3. Bilan et conclusion

L'ensemble des résultats obtenus lors des deux campagnes d'analyse (ciblée et non-ciblée) respectent la limite de qualité de 50 µg/L.

Concernant les sites d'intérêt étudiés lors de la première campagne :

- Environ 10 % des échantillons d'eau prélevés en réseau de distribution présentent une concentration en chrome VI supérieure à 6 µg/L, avec une concentration maximale égale à 24 µg/L ;
- Le chrome total se trouve majoritairement sous forme hexavalente quelle que soit l'origine de l'eau. Le pourcentage de chrome VI a tendance à augmenter en sortie de station de traitement et en réseau de distribution, vraisemblablement en raison de l'impact de la chloration sur l'oxydation du chrome.

Concernant les gros débits et points de prélèvement aléatoires (seconde campagne), quel que soit le point de prélèvement, les concentrations sont toujours inférieures à 4 µg/L pour le chrome total et toujours inférieures à 3 µg/L pour le chrome VI.

Pour compléter ces données d'exposition hydrique de la population, il conviendrait de :

- Mener des investigations complémentaires sur les sites présentant des concentrations en chrome VI supérieures à 6 µg/L, en particulier lorsque l'origine géologique n'est pas avérée ;
- De veiller à l'abaissement des limites de quantification des laboratoires analysant le chrome total et du chrome VI dans le cadre du contrôle sanitaire.

Enfin ces données d'exposition hydrique devraient être complétées par des analyses en denrées alimentaires.

Date de validation du rapport : Avril 2019

4. Remerciements

Les auteurs remercient particulièrement le bureau EA4 « Qualité des Eaux » de la Direction générale de la santé, les Agences Régionales de Santé et leurs Délégations Territoriales dans l'élaboration et la mise en œuvre de ces campagnes.

5. Bibliographie

5.1. Publications

- Anses. 2011. Avis et rapport relatifs à l'étude de l'alimentation totale française 2 (EAT 2) - Tome 1 : Contaminants inorganiques, minéraux polluants organiques persistants, mycotoxines, phytoestrogènes. Maisons-Alfort : Anses, 33 p.
- Anses. 2012. Avis de l'Anses relatif à l'évaluation des risques sanitaires liés aux dépassement de la limite de qualité du chrome dans les eaux destinées à la consommation humaine. Maisons-Alfort : Anses, 33 p.
- Anses. 2016. Méthode d'analyse du chrome hexavalent dans les eaux. Maisons-Alfort : Anses, 22 p.
- Beverkog, B., and I. Puigdomenech. 1997. "Revised pourbaix diagrams for chromium at 25-300°C." *Corrosion Science* 39 (1):43-57. doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)89244-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)89244-X).
- Bourotte, C., R. Bertolo, M. Almodovar, and R. Hirata. 2009. "Natural occurrence of hexavalent chromium in a sedimentary aquifer in Urânia, State of São Paulo, Brazil." *Anais da Academia Brasileira de Ciências* 81 (2):227-242. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/S0001-37652009000200009>.
- Chebeir, M., and H. Liu. 2016. "Kinetics and Mechanisms of Cr(VI) Formation via the Oxidation of Cr(III) Solid Phases by Chlorine in Drinking Water." *Environmental Science & Technology* 50 (2):701-710. doi: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.5b05739>.
- EPA. 2011. "Determination of Hexavalent Chromium in Drinking Water by Ion Chromatography with Post-Column Derivatization and UV-Visible Spectroscopic Detection." EPA METHOD 218.7:31 p.
- Fantoni, D., G. Brozzo, M. Canepa, F. Cipolli, L. Marini, G. Ottonello, and M. Vetuschi Zuccolini. 2002. "Natural hexavalent chromium in groundwaters interacting with ophiolitic rocks." *Environmental Geology* 42 (8):871-882. doi: <http://dx.doi.org/10.1007/s00254-002-0605-0>.
- Gombert, S. 2005. *Pollution atmosphérique par les métaux, biosurveillance des retombées*, Paris : ADEME Editions.
- INERIS. 2015. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France. Paris : INERIS.
- Izbicki, J. A., M. T. Wright, W. A. Seymour, R. B. McCleskey, M. S. Fram, K. Belitz, and B. K. Esser. 2015. "Cr(VI) occurrence and geochemistry in water from public-supply wells in California." *Applied Geochemistry* 63:203-217. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.007>.
- Kaprara, E., N. Kazakis, K. Simeonidis, S. Coles, A. I. Zouboulis, P. Samaras, and M. Mitrakas. 2014. "Occurrence of Cr(VI) in drinking water of Greece and relation to the geological background." *Journal of Hazardous Materials* 281:2-11. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.084>.
- Kutscher, D., S. McSheehy, and J. Wills. 2012. "Speciation analysis of Cr (III) and Cr (VI) in drinking waters using anion exchange chromatography coupled to the Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS " *ThermoScientific Application Note* (43098):4.
- Lion, J., S. Pinsons, and B. Aunay. 2008. Identification des zones à risque de fond géochimique élevé dans les cours d'eau et les eaux souterraines de La Réunion. Paris : BRGM, 126 p.
- Loock, M. M., J. P. Beukes, and P. G. van Zyl. 2014. "A survey of Cr(VI) contamination of surface water in the proximity of ferrochromium smelters in South Africa." *Water SA* 40 (4):709-716. doi: <http://dx.doi.org/10.4314/wsa.v40i4.16>.
- Philipot, J. M., F. Chaffange, and J. Sibony. 1985. "Hexavalent Chromium Removal from Drinking Water." *Water Science and Technology* 17 (6-7):1121-1132. doi: <https://doi.org/10.2166/wst.1985.0207>.

- Seidel, C. J., and C. J. Corwin. 2013. "Total chromium and hexavalent chromium occurrence analysis." *Journal - American Water Works Association* 105 (6):37-38. doi: <https://doi.org/10.5942/jawwa.2013.105.0050>.
- Sonney, R., A. Blum, and L. Chery. 2005. Identification des zones à risque à fond géochimique élevé en éléments traces dans le bassin Rhône Méditerranée-Corse. Rapport de phase 1 : Recueil des données et des informations. Paris : BRGM, 135 p.

5.2. Normes

- NF X 50-110 (mai 2003) Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise. AFNOR (indice de classement X 50-110).
- NF EN ISO 11885 (novembre 2009) Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES). AFNOR (indice de classement T90-136).
- NF EN ISO 17294-2 (octobre 2016) Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium. AFNOR (indice de classement T90-164).
- NF EN ISO 15586 (mai 2004) Qualité de l'eau - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite. AFNOR (indice de classement T90-119).
- NF T90-043 (octobre 1988) Essais des eaux - Dosage du chrome (VI) - Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire. AFNOR (indice de classement T90-043).
- NF EN ISO 23913 (novembre 2009) Qualité de l'eau - Dosage du chrome(VI) - Méthode par analyse en flux (FIA et CFA) et détection spectrométrique. AFNOR (indice de classement T90-045).
- NF EN ISO 18412 (avril 2007) Qualité de l'eau - Dosage du chrome (VI) - Méthode photométrique pour des eaux faiblement contaminées. AFNOR (indice de classement T90-055).
- NF EN 1233 (septembre 1996) Qualité de l'eau - Dosage du chrome - Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique (indice de classement T90-133)
- ISO 11083 (août 1994) Qualité de l'eau. Dosage du chrome (VI). Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire avec la 1,5-diphenylcarbazide

5.3. Législation et Réglementation

MINISTERE DE LA SANTE ET DES SOLIDARITES. Arrêté du 11 janvier 2007 relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution, pris en application des articles R. 1321-10, R. 1321-15 et R. 1321-16 du code de la santé publique. Journal Officiel, n°36, texte n°22, du 11/02/2007. En ligne < <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000000466614&fastPos=1&fastReqId=834799750&categorieLien=id&oldAction=rechTexte> >.

MINISTERE DE LA SANTE, DE LA FAMILLE ET DES PERSONNES HANDICAPEES. Circulaire DGS/SD7A n°2003-445 du 17 septembre 2003 concernant les modalités d'application de l'arrêté relatif aux méthodes d'analyse d'échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance. Bulletin Officiel Santé, Protection Sociale, Solidarités, n° 2003-49, du 23/12/2003. En ligne < http://circulaire.legifrance.gouv.fr/pdf/2009/04/cir_6381.pdf >.

MINISTERE DES SOLIDARITES ET DE LA SANTE. Arrêté du 19 octobre 2017 relatif aux méthodes d'analyse utilisées dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux. Journal Officiel de la République Française, n° 251, texte n°8, du 26/10/2017. En ligne < <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000035879856&dateTexte=&oldAction=rechJO&categorieLien=id&idJO=JORFCONT000035879798> >

ANNEXES

Annexe 1 : Lettre de la demande



Ministère des affaires sociales et de la santé

Direction générale de la santé

Sous-direction « Prévention des risques
liés à l'environnement et à l'alimentation »
Bureau « Qualité des eaux »

Personnes chargées du dossier :

Nathalie FRANQUES

mél : nathalie.franques@sante.gouv.fr

Béatrice JÉDOR

mél. : beatrice.jedor@sante.gouv.fr

Bérengère LEDUNOIS

mél : berengere.ledunois@sante.gouv.fr

tél. : 01 40 56 50 85

fax : 01 40 56 50 56

La ministre des affaires sociales et de la santé

à

Mesdames et messieurs les Directeurs
Généraux des Agences régionales de santé
(ARS)

Copie :

Mesdames et messieurs les Préfets de région et
de département

INSTRUCTION N° DGS/EA4/2013/229 du 6 juin 2013 relative aux campagnes nationales de mesures de paramètres émergents et microbiologiques dans les eaux conditionnées et de mesures du chrome total, du chrome hexavalent et des phtalates dans les eaux fournies par un réseau de distribution public

Date d'application : immédiate

Classement thématique : santé environnementale

Validée par le CNP le 7 juin 2013 - Visa CNP 2013-132

Publiée au BO : non

Déposée sur le site circulaire.legifrance.gouv.fr : non

Résumé :

La présente instruction a pour principaux objectifs de :

- présenter les modalités de mise en œuvre des campagnes réalisées par le laboratoire d'hydrologie de Nancy (LHN) de l'Agence nationale de sécurité sanitaire (Anses) en 2013 et 2014 concernant la recherche :
 - du chrome total, du chrome hexavalent et des phtalates dans les eaux brutes et les eaux fournies par un réseau de distribution public,
 - de différents paramètres émergents et microbiologiques dans les eaux conditionnées ;
- préciser le rôle des Agences régionales de santé dans le cadre de ces campagnes.

Notes