

Evaluation d'une exposition professionnelle au chrome par le dosage du chrome urinaire

M. Berode et M. Guillemin
Institut universitaire de médecine sociale et préventive
Lausanne

Introduction

En vue d'étudier la différence éventuelle d'exposition à l'acide chromique dans les ateliers de chromage dur et de chromage brillant, nous avons entrepris une série d'enquêtes d'hygiène industrielle en collaboration avec l'équipe de médecine du travail, dans divers ateliers de galvanoplastie.

Le but de ce travail n'est pas de donner les résultats de cette étude comparative (en voie de publication)(1) mais d'analyser sur la base des taux de chrome dans l'air et dans l'urine, la validité du dosage du chrome urinaire comme test d'exposition à l'acide chromique.

La valeur limite admissible (valeur MAC) fixée par la CNA (2) en ce qui concerne l'acide chromique est de $100 \mu\text{g CrO}_3/\text{m}^3$. Sur la base de divers travaux le NIOSH (3) a proposé dans un rapport publié en 1973 de fixer cette valeur limite à $50 \mu\text{g CrO}_3/\text{m}^3$. Aucune limite biologique officielle n'est actuellement fixée pour le taux de chrome urinaire. Dans une étude allemande sur la galvanoplastie (4) les auteurs proposent la valeur de $25 \mu\text{g/l}$ comme limite biologique pour le chrome urinaire. La valeur normale pour des personnes non exposées professionnellement varie de 2 à $6 \mu\text{g/l}$ selon les auteurs, comme indiqué sur le tableau 1.

Tableau 1

TAUX NORMAUX DE CHROME URINAIRE SELON DIFFERENTS AUTEURS

Auteurs	Méthode d'analyse	n	Concentration
Franchini (5)	AAS sans flamme	45	$1.8 \pm 0.7 \mu\text{g/l}$
Imbus (6)	Spectrophotomét.	154	4 (1.8-11) $\mu\text{g/l}$
Pierce (7)	AAS	10	$4.9 (3.5-6.5) \mu\text{g/l}$
Schaller (8)	AAS sans flamme	60	$1.8 \pm 1.1 \mu\text{g/l}$
Schroeder (9)	AAS	?	10 - $\mu\text{g/l}$
Völkl (10)	AAS	12	13 (4-24) $\mu\text{g/j}$
Matsuoka (11)	AAS	27	$2.4 \pm 1.4 \mu\text{g/g}$ créat.
Berode	AAS sans flamme	15	$1.9 \pm 1.2 \mu\text{g/g}$ créat.

Matériel et méthode

Le collectif étudié se compose de 26 hommes travaillant tous comme chromeurs et répartis dans 6 ateliers.

Dans ces 6 ateliers les prélèvements d'air ont été effectués de façon identique, à savoir: par aspiration au travers de filtres en PVC ou en polycarbonate aux différentes places de travail près des baigns, et en un endroit où l'air est jugé représentatif de l'exposition moyenne des ouvriers; nous appellerons ce point: point central (P.C.)

Des échantillons d'urines sont recueillis au début et à la fin du travail dans des flacons en polyéthylène préalablement testés et exempts de chrome.

Les analyses se font par absorption atomique sans flamme avec chauffage électrique dans un four à graphite (Perkin Elmer 303 avec HGA 72)(8). Chaque analyse est faite à triple. Pour tenir compte de l'effet de concentration ou de dilution de l'urine, les valeurs de chrome urinaire sont corrigées par rapport à la créatinine déterminée par la méthode de Jaffe.

Résultats

Le tableau 2 présente les taux de chrome urinaire individuels du matin et du soir en relation avec la concentration en acide chromique au point central et le nombre d'années d'exposition professionnelle. Pour chaque groupe d'ouvriers travaillant dans un même atelier aucune relation n'a pu être établie entre la durée d'exposition et la teneur en chrome urinaire.

Tableau 2

CONCENTRATION EN CHROME URINAIRE CHEZ DES TRAVAILLEURS DE DIFFERENTS ATELIERS DE GALVANOPASTIE

Nom	Exp. au chrome ans	Teneur en Cr matin $\mu\text{g Cr/g}$	Cr urinaire soir créatinine	Air, point central teneur en Cr $\mu\text{g CrO}_3/\text{m}^3$
Cas	13	18.6	26.7	
Hu	4	13.3	15.0	
De	4	32.8	14.2	
Fi	-	6.4	16.4	50
Pi	1.5	15.6	30.6	
Car	0.75	10.0	33.9	
Lo	0.5	22.2	48.3	
Ka	21	1.8	5.9	
Be	18	2.1	3.1	9
Ka	5	0.7	5.1	
Ky	3	3.0	3.4	
Og	11	2.2	2.6	7
Ba	1	1.7	2.9	
Di	1	1.6	2.2	
El	30	0.5	2.9	6
Ho	5	2.2	8.0	
Am	1	3.8	3.4	
So	12	3.4	2.3	
Lo	1.5	3.8	1.5	6
Be	1	2.7	1.9	
Ma	2	2.4	5.5	
Hu	5	4.1	3.2	
Pi	2.5	3.0	5.1	
Cas	14	2.6	5.0	17.5
Sc	-	1.4	2.1	
Car	1.5	3.0	7.5	

La corrélation obtenue entre la teneur en chrome urinaire individuelle en fin de journée exprimée en $\mu\text{g Cr/l}$ et la concentration en acide chromique dans l'air au point central est significative ($r=0.712$) avec une probabilité < 0.001 . La correction de la concentration urinaire par rapport à la créatinine améliore cette corrélation ($r=0.837$). De même la différence de la teneur en chrome urinaire corrigée par rapport à la créatinine entre la fin et le début du travail est significativement corrélée ($p < 0.05$) à la teneur en chrome dans l'air.

Discussion

Les composés solubles de chrome qui pénètrent dans l'organisme par voie pulmonaire sont excrétés rapidement et en majorité par les voies urinaires (13). Ces propriétés sont confirmées par nos résultats qui montrent que les concentrations du soir (après le travail) sont en moyenne plus élevées que celles du matin. Donc

en quelques heures l'exposition au chrome se traduit par une élévation de l'excrétion urinaire. Ceci prouve que le dosage du chrome dans l'urine peut être utilisé comme paramètre d'exposition.

Malgré la bonne corrélation obtenue entre le chrome urinaire et la concentration en acide chromique au point central, nous ne pouvons utiliser cette relation pour établir une valeur biologique limite. Nous n'avons en effet aucune donnée précise sur l'exposition individuelle, la concentration en acide chromique au point central ne constitue qu'une estimation globale de l'environnement général de l'atelier.

Une valeur significative de l'exposition ne pourrait être donnée que par des échantillonneurs personnels, dont nous avons testé un système qui a dû être rapidement abandonné à cause des risques élevés de contamination. Nous n'avons pas jugé utile alors d'essayer d'autres moyens de prélèvements sur l'homme car nous nous intéressons à la comparaison de l'exposition entre les deux types de chromage dur et brillant et non au degré précis d'exposition individuelle.

Il est intéressant de donner quelques précisions sur l'entreprise où la concentration en chrome dans l'air est de $50 \mu\text{g CrO}_3/\text{m}^3$. En effet dans cet atelier la moyenne des valeurs de chrome dans l'air, près des cuves est de $290 \mu\text{g CrO}_3/\text{m}^3$ avec un maximum à $655 \mu\text{g CrO}_3/\text{m}^3$. Il est assez vraisemblable que dans ce cas la valeur de $50 \mu\text{g CrO}_3/\text{m}^3$ au point central sous-estime l'exposition réelle. L'équipe médicale a d'ailleurs relevé chez plusieurs travailleurs de cet atelier des signes d'atteinte de la fonction respiratoire (12). La valeur moyenne de chrome urinaire pour l'ensemble des personnes est de $26 \mu\text{g Cr/g}$ créatinine, ce qui correspond à $48 \mu\text{g Cr/l}$ en prenant 1.8 g/g comme valeur normale de créatinine urinaire et un volume journalier de 1 litre d'urine (Tables Geigy). Ceci tend à confirmer les travaux de Elkins (cité dans 4) et de Franken (4) qui jugent un taux de $50 \mu\text{g/l}$ comme trop élevé et traquant déjà une exposition dangereuse.

Conclusions

Vu la bonne corrélation existant entre la teneur en chrome urinaire après une journée de travail et la concentration en acide chromique dans l'air en un point central de l'atelier, le dosage du chrome urinaire constitue un paramètre biologique intéressant pour le contrôle des personnes exposées à l'acide chromique.

Summary

Evaluation of occupational chromium exposure by urine analyses.

Determinations of urinary chromium on 26 workers from 6 chromium electroplating workshops are presented and discussed in relation with results of airborne chromium.

Rapid apparition of chromium in urine after the beginning of exposure tends to show that urinary analysis are a convenient test for the biological monitoring of chromium exposure.

Zusammenfassung

Beurteilung der beruflichen Chrom-Aussetzung durch die Dosierung des Chromgehaltes im Urin.

Die Ergebnisse der Messung des Chromgehaltes im Urin bei Arbeitern in elektrolytischen Chromierwerkstätten werden gegeben und in Bezug auf die Arbeitsbedingungen und insbesondere auf den Chrom-Luftgehalt analysiert.

Das Interesse dieser Urindosierung als biologischer Expositionstest wird unterstrichen.

Littérature

- (1) GUILLEMIN M., BERODE M.: Study of the difference in chromium exposure between hard and brilliant chromium electroplating (A paraître).
- (2) CNA: Valeurs limites aux emplacements de travail pour les substances toxiques dans l'air (valeurs MAC). Form.1903 f, Edition 1976
- (3) COOPER W.C.: Criteria for a recommended standard. Occupational exposure to chromic acid. JOM 15, 983-986 (1973)
- (4) FRANZEN E., POHLE R., KNOBLICH K.: Arbeitshygienische Untersuchungen in Betrieben der Galvanotechnik. III. Chrom in Urin. Z.ges.Hyg. 16, 657-661 (1970)
- (5) FRANCHINI I., MUTTI A., GARDINI F., BORGHETTI A.: Excrétion et clearance rénale du chrome par rapport au degré et à la durée de l'exposition professionnelle. XVIIe Journées du Groupement français des Centres antipoisons, 271-281 (1974) Masson, Paris
- (6) IMBUS H.R., CHOLAK J., MILLER L.H., STERLING T.: Boron, Cadmium, Chromium and Nickel in blood and urine. Arch. Environ. Health 6, 112 (1963)
- (7) PIERCE J.O., CHOLAK J.: Lead, chromium and molybdenum by atomic absorption. Arch. Environ. Health 13, 208 (1966)
- (8) SCHALLER K.H., ESSING H.G., VALENTIN H., SCHAECKE G.: Quantitative Chrombestimmung im Harn mit flammenloser Atomabsorption-Spektrometrie. Z.Klin.Chem. Klin. Biochem 10, 434 (1972)
- (9) SCHROEDER H.A., NASON A.P.: Trace element analysis in clinical chemistry. Clin.Chem. 17, 461 (1971)
- (10) VOLKL A.: The daily excretion of chromium in normal persons. Zbl.Arbeitsmed. 20, 122 (1971)
- (11) MATSUOKA C.: A method Determining Chromium in Human Urine by AAS and the Application of this Method. Jap.J.Ind.Health 13, 525-537 (1971)
- (12) BOVET P., LOB M., GRANDJEAN M.: Spirometric alterations in workers engaged in chromium plating (A paraître).
- (13) Committee on Biologic Effects of Atmospheric Pollutants. Chromium. National Academy of Sciences Washington D.C. p.35 (1974)

Adresse des auteurs

M. Berode, chimiste et M. Guillemin Dr ès Sc. Centre de recherche sur l'environnement professionnel et les polluants chimiques. Institut universitaire de médecine sociale et préventive. Rte de la Clochette, CH 1052 Le Mont sur Lausanne