

Dermatoses professionnelles allergiques aux métaux

Deuxième partie : allergie de contact aux composés du chrome

En résumé

Les dermatoses professionnelles allergiques au chrome sont essentiellement des dermatites de contact allergiques. Le chrome métal n'est pas allergisant. Les allergènes sont les composés hexavalents et trivalents du chrome.

Le chrome, métal ubiquitaire, entre dans la composition de nombreux alliages (aciers inoxydables ou inox, superalliages...), du ciment, des agents de tannage des cuirs, des colorants, des pigments de peinture, des produits de traitement du bois, des produits ménagers (détergents, lessive, liquide vaisselle...).

Les causes les plus fréquentes de sensibilisation au chrome sont l'exposition professionnelle au ciment humide contenant du chrome hexavalent, et l'exposition au cuir qui est la première cause dans certains pays européens.

Les professions exposées sont surtout les employés de la construction et du BTP, de l'industrie du cuir (tannage, fabrication) ou portant des équipements de protection individuelle (EPI) en cuir et ceux de la métallurgie (traitement de surface des métaux, soudage, usinage).

Le diagnostic étiologique repose sur l'anamnèse, l'examen clinique et le test allergologique avec le bichromate de potassium. La prévention technique doit mettre en œuvre toutes les mesures susceptibles de réduire l'exposition. Il existe une directive européenne limitant la teneur en chrome hexavalent dans le ciment.

Cette fiche d'allergologie professionnelle annule et remplace la partie correspondante de la fiche TA 57 « Allergie de contact aux métaux et à leurs sels ».

Cr (III) (composés chromiques) et +6 ou chrome hexavalent Cr (VI) (mono et dichromates). Le chrome III peut être oxydé en chrome VI et le chrome VI peut être réduit en chrome III notamment en présence de fer.

Dans les sols, le chrome issu de la roche-mère est principalement sous forme trivalente. Les composés du chrome sont extraits de minerais de chromite (FeCrO_4). Le chrome hexavalent et le chrome métal sont généralement produits par des procédés industriels. Les composés du chrome sont présents de manière ubiquitaire dans l'environnement. À l'état de traces dans le ciment, ils entrent dans la composition de nombreux alliages, des agents de tannage des cuirs, des colorants et des pigments [1, 2, 3].

M.N. CRÉPY (*)

(*) Consultation de pathologie professionnelle, hôpital Cochin, Paris, et hôpital Raymond Poincaré, Garches.

UTILISATIONS ET SOURCES D'EXPOSITION [4 à 12]

Métaux et alliages métalliques

Production, usage et soudage d'alliages métalliques contenant du chrome

Le chrome métal est présent dans de nombreux alliages comme l'acier inoxydable et dans les pièces métalliques chromées. Il est très utilisé du fait de ses propriétés de résistance à la corrosion et aux hautes températures et de sa dureté.

Les aciers inoxydables (« inox ») sont des aciers alliés présentant une résistance élevée à la corrosion à chaud ou à froid dans de nombreux milieux, multipliée par cent par rapport aux aciers courants. Cette résistance chimique est due à la présence de chrome (à des teneurs supérieures à 10,5 %), qui protège, par passivation (formation d'oxyde Cr_2O_3), la surface de l'alliage.

Le chrome est un métal blanc grisâtre très résistant à la corrosion et à l'usure. Il existe sous différents états de valence de 0 à +6, mais les composés les plus fréquents sont de valence 0 (chrome métal), de valence +3 ou chrome trivalent

D'autres alliages sont à base de chrome :

- les superalliages (fer/zinc/nickel/chrome/molybdène) très utilisés dans l'aéronautique, qui ont la capacité de conserver des propriétés mécaniques élevées malgré les températures de plus en plus hautes de fonctionnement des réacteurs ;

- l'inconel, alliage à base de nickel, chrome et fer.

Dans l'acier inoxydable et les alliages (nickel, cobalt, fer), le chrome est présent sous forme métal (0). La manipulation de pièces métalliques chromées ne présente donc pas de risque de sensibilisation du fait de l'absence de relargage de chrome hexavalent soluble.

Par contre, lors du soudage et de l'oxycoupage d'alliages contenant du chrome, les fumées et gaz émis peuvent contenir du chrome hexavalent. La teneur en chrome hexavalent soluble diffère selon les procédés : elle est plus importante dans le procédé MMA (Manual Metal Arc) et plus minoritaire dans les procédés MIG (Metal Inert Gas) et MAG (Metal Active Gas). Parmi les différents types de soudage, le soudage de l'acier inox est la principale source d'exposition au chrome.

De même, le contact des aciers et alliages avec des agents chimiques corrosifs entraîne la formation de composés trivalents et hexavalents sensibilisants du chrome.

Traitement de surface par chromage électrolytique

La pièce à chromer est placée dans un bain contenant un mélange d'acide chromique et de chromates. L'épaisseur du film de chrome est variable, épais dans le chromage dur anti-corrosion et très mince dans le chromage « décor » à but décoratif. Pour limiter l'exposition aux composés caustiques du chrome susceptibles d'entraîner des ulcérations et un risque de sensibilisation, les installations modernes de chromage dur sont automatisées.

Certaines pièces métalliques, notamment en fer ou en zinc (vis, écrous, boulons, disques...), subissent un procédé particulier appelé la chromatation. Par trempage ou aspersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice contenant oxydes et sels de chrome. La surface de ces pièces contient des concentrations variables de chromate de zinc ; lors de leur fabrication ou de leur manipulation, un relargage de chrome hexavalent peut être suffisamment élevé pour entraîner une dermatite de contact allergique chez les sujets sensibilisés aux chromates [11].

Ciment [13]

Le chrome hexavalent dans le ciment est présent essentiellement dans les matières premières à titre d'impuretés (sous forme de composés trivalents, présents surtout dans l'argile à des taux plus importants, puis oxydés en chrome hexavalent dans les fours lors de la cuisson à environ 1 450 °C), et accessoirement issu de

l'abrasion des engins en acier ou des combustibles utilisés en cimenteries (charbon) [14, 15].

La directive européenne 2003/53/CE appliquée depuis 2005 vise à restreindre la mise sur le marché et l'utilisation du ciment et des préparations de ciment contenant plus de 2 ppm de chrome hexavalent (VI) par adjonction d'agents réducteurs dans la phase la plus précoce possible.

Cuir et agents de tannage [4, 9, 10, 16]

Pour obtenir du cuir, il est nécessaire d'effectuer un tannage. Il consiste à transformer la peau, matériau putrescible en cuir, matériau imputrescible.

On distingue le tannage végétal, actuellement peu utilisé, et le tannage minéral, le plus courant car il permet d'obtenir des cuirs plus ou moins souples selon les usages. Le tannage minéral le plus utilisé est celui aux sels de chrome (chrome trivalent). C'est un tannage rapide (quelques heures à quelques jours) et très efficace. En général, il est effectué un premier tannage à base de chrome trivalent puis des retannages avec d'autres procédés. Environ 80 % des cuirs sont tannés avec des sels de chrome trivalent. Ces cuirs contiennent également du chrome hexavalent, formé par oxydation du chrome trivalent pendant le tannage. Les cuirs blancs et la peau de chamois ne sont pas tannés avec des sels de chrome [2]. Les sels de chrome sont progressivement libérés du collagène du cuir sous l'action de la sudation.

Une étude de l'Institut fédéral allemand d'évaluation des risques (BfR ou federal institute for risk assessment) a montré que plus de 850 biens de consommation en cuir contenaient du chrome hexavalent et que 1 sur 6 en contenait plus de 10 mg par kg de cuir. De même, une étude danoise retrouve des teneurs en chrome hexavalent au dessus du seuil de détection de 3 ppm dans 35 % des 43 produits en cuir testés [Rydin cité par 10].

Les sels de chrome peuvent provoquer des dermatites de contact allergiques aux zones de contact avec des gants, chaussures de sécurité, bottes, vêtements en cuir.

Pigments de peinture

Les principaux pigments à base de chrome sont des chromates jaune-orangé : chromate de plomb, de zinc, de strontium. Ces pigments sont très utilisés dans les peintures spéciales anti-corrosion notamment dans l'aéronautique. L'exposition se fait surtout lors de l'application et le ponçage des peintures.

Produits de traitement du bois

Certains fongicides arsenicaux étaient utilisés jusqu'en 2004 pour le traitement des bois extérieurs (abris de jardin, piquets...) : fongicides CCA (chrome/cuivre/arsenic) comprenant un mélange de sels hydrosolubles de chrome, cuivre et arsenic.

Depuis 2004, leur utilisation est restreinte.

Produits ménagers (détergents, lessive, liquides vaisselle...)

Ingber et al. en Israël [17] ont montré qu'environ 100 ppm de chrome dans les produits ménagers étaient associés à une incidence élevée de tests positifs à cet allergène.

Actuellement en Europe, dans les produits de consommation courante dont les détergents et lessives pouvant être utilisés par certains professionnels (secteurs du nettoyage, de l'agro-alimentaire...), il est recommandé des teneurs en chrome inférieures à 5 ppm et même à 1 ppm pour les sujets très allergiques [18, 19, 20].

Une étude en 2002 menée par les autorités néerlandaises montrait qu'environ 90 % des 95 détergents contenaient moins de 1 ppm de chrome et tous étaient en dessous de la limite de 5 ppm [21]. Pour Basketter et al. [19], le risque d'élicitation chez les sujets allergiques au chrome lié à la manipulation de produits ménagers courants est hautement improbable en Europe.

Industrie des matériaux réfractaires

Les matériaux réfractaires à base de chrome sont utilisés dans différents matériaux, verre, briques pour hauts fourneaux...

Autres

Les composés du chrome sont également utilisés comme catalyseurs, agents de mordantage de la laine et du coton, agents anti-corrosion d'huiles de coupe, ou de produits de traitement de l'eau, en photogravure...

Le **tableau 1 page suivante** [5] mentionne toutes les causes possibles d'exposition aux composés du chrome, dans l'environnement professionnel et non professionnel. Certaines des sources d'exposition professionnelle sont des causes rares et même exceptionnelles d'allergie au chrome. Les sources les plus fréquentes sont de loin le ciment, le cuir, la soudure, les pigments et colorants et le traitement des métaux.

PHYSIOPATHOLOGIE [1, 8, 10, 22, 23, 24]

Les métaux responsables de dermatites de contact peuvent être classés en 4 catégories [25]. Le chrome appartient à la catégorie II : métaux qui ne réagissent pas à la sueur mais peuvent former des ions allergisants (aluminium, chrome, or, palladium, platine, rhodium).

Il est important de distinguer le chrome métal, les composés trivalents (Cr III) et les composés hexavalents du chrome (Cr VI).

Contrairement à certains métaux, le chrome métal n'est pas sensibilisant (état 0) du fait d'une couche d'oxyde peu soluble à sa surface. Il faut mieux parler d'allergie aux composés du chrome.

La capacité d'induction et d'élicitation de l'allergie de contact aux composés du chrome dépend de la concentration, de l'état d'oxydation et de la solubilité (qui dépend souvent du pH).

Le chrome hexavalent existe sous la forme de :

- composés très hydrosolubles : chromates et dichromates de potassium (ou bichromates de potassium), sodium, calcium et ammonium ;

- composés peu solubles dans l'eau : chromates et dichromates de plomb, zirconium, strontium et baryum, chromate de zinc.

Le chrome trivalent existe sous la forme de :

- composés hydrosolubles : chlorures, nitrates, sulfates de chrome ;

- composés insolubles dans l'eau : oxyde chromique (Cr₂O₃).

Les allergènes sont les composés hexavalents (Cr VI) et trivalents (Cr III) du chrome. Le chrome VI est le plus soluble, il pénètre plus facilement la peau où il est réduit en chrome III qui se lie aux protéines de l'épiderme pour former le complexe haptène-protéine responsable de la sensibilisation. Dans une étude sur la perméation cutanée *in vitro* de différents métaux en poudre, Filon et al. [26] ont montré que le chrome trivalent avait une forte affinité pour les protéines cutanées et que 99 % du chrome étaient accumulés dans la peau.

Même si le chrome hexavalent est le plus sensibilisant, l'exposition au chrome trivalent entraîne également une dermatite de contact allergique [22].

Basketter et al. [19, 27] ont retenu comme dose seuil susceptible de provoquer une élicitation de l'allergie chez les sujets les plus sensibilisés au chrome, la quantité d'environ 1 ppm, correspondant approximativement à 0,01 µg/cm² de chrome (étude par tests épicutanés, ROAT ou test ouvert d'application répétitive et tests d'immersion des doigts). Un certain nombre de patients allergiques tolère des doses plus élevées [10].

Il est fréquent de retrouver de multiples sensibilisations aux métaux, nickel, chrome, cobalt, palladium.

L'hypothèse de réactions croisées a été évoquée mais actuellement les études seraient plutôt en faveur de sensibilisations concomitantes [28].

ÉPIDÉMIOLOGIE

Prévalence de l'allergie de contact dans la population générale

La prévalence d'allergie de contact dans la population générale est évaluée à environ 20 %, celle au chrome hexavalent entre 1 et 3 % [2, 10, 29]. Deux études danoises de population effectuées par les mêmes inves-

tigateurs en 1990 et en 2006 (échantillon de la population générale avec examen clinique et tests épicutanés) montrent une diminution de la prévalence des tests positifs au bichromate de potassium passant de 0,6 à 0,1 % [29].

Prévalence de l'allergie de contact dans les populations explorées pour eczéma

L'analyse de tests épicutanés réalisés chez 19 793 patients de 10 centres européens sur la période

TABLEAU I

Sources d'expositions professionnelles et non professionnelles aux composés du chrome

→ ENVIRONNEMENT PROFESSIONNEL

- *Aéronautique et automobile (industrie)* : pièces métalliques chromées. Le chromage est un dépôt de chrome par électrolyse, il a deux applications essentielles : le chromage décoratif qui donne un aspect brillant durable et le chromage dur qui permet de protéger les pièces métalliques de l'usure et de la corrosion, augmenter leur résistance aux frottements et à la corrosion, donner de bonnes qualités de frottement. Les autres sources d'exposition sont les pigments de peintures, de durcisseurs et de résines, les joints d'étanchéité et les produits facilitant le glissement des pneus sur les jantes.
- *Alimentation (personnel de)* : agents de conservation d'échantillon de lait à tester en laboratoire, agents anti-corrosion de boîtes de conserve, en brasserie : saumure rajoutée aux résidus de levure, contaminant de la farine.
- *Allumettes (fabrication et manipulation)* : têtes et frottoirs.
- *Alliages (production)* : la majorité du chrome métal sert à la fabrication d'acier inoxydable puis d'aciers alliés, fonte et superalliages.
- *Art (peinture)* : pigments de peintures.
- *Bandes magnétiques (fabrication)* : films métalliques déposés sur les bandes d'enregistrement vidéo.
- *Batteries (fabrication et utilisation)*.
- *Bois (industrie)* : produits de conservation du bois (fabrication, application, manipulation de bois traités), et colorants pour bois.
- *Bureau et secteur tertiaire* : encres et papiers carbone.
- *Catalyseurs (fabrication)*.
- *Céramiques et poteries* : dans certains pigments (jaune, vert, noir).
- *Chimie* : nettoyage de la verrerie des laboratoires avec un mélange sulfo-chromique.
- *Colorants (industrie et utilisation)* : colorants (jaune, rouge, vert) de peintures, vernis, crayons, bougies, textiles, encres d'imprimerie, teintures pour bois, plastiques, caoutchouc, savons, verres, porcelaines... et agents de mordantage.
- *Construction et BTP* : le ciment est considéré comme la première cause d'allergie aux sels de chrome. Les autres causes sont le béton, le mortier, les briques, les joints d'étanchéité (accélérateur). L'association de tests épicutanés positifs au bichromate de potassium et au sulfate de nickel est fréquente chez les professionnels de la construction exposés au ciment et ayant un eczéma des mains.
- *Cuir (industrie, fabrication)* : agents de tannage et colorant des cuirs (*photo 1*) et des fourrures. Les gants de travail, les chaussures de sécurité, les sandales chez les militaires et les tabliers en cuir en contiennent.
- *Dentistes* : alliages chrome-cobalt d'armatures de prothèses dentaires, acide chromique pour traiter les gingivites.
- *Fabrication de chrome métal*.
- *Imprimerie et sérigraphie* : pigments d'encres, solvants servant à nettoyer les caractères d'imprimerie.
- *Installations de refroidissement de climatisation ou de réfrigération* : agents anti-corrosion.
- *Laboratoires* : réactifs.
- *Menuiserie* : colorants et agents de mordantage de teintures pour bois.
- *Métallurgie* : traitement des métaux par électrolyse (électrochromage, utilisé pour décorer et augmenter la résistance à la corrosion et à l'usure) ou par procédé passif ; fonderie (sable contaminé par les bichromates des briques réfractaires), soudure au chalumeau et à l'arc (production de fumées et de gaz contenant des sels de chrome), huiles de coupe (usinage des métaux), antigels, revêtements réfractaires de chaudière, solutions de nettoyage des métaux.
- *Nettoyage (personnel de)* : des traces de chromates peuvent être retrouvées dans des détergents notamment les poudres de lessive.
- *Papier (industrie)* : dans les liqueurs de délignification (attaque de la lignine de la pâte à papier) et dans la gélatine servant au glaçage de papiers photographiques.
- *Peintures (fabrication, utilisation)* : agents anti-corrosion dans des peintures antirouille (notamment les peintures marines) ou dans certains pigments (jaune, vert) et dans des solvants.
- *Pharmaceutique (industrie)* : intermédiaire dans la fabrication de vitamine K (comme médicament ou dans l'alimentation animale).
- *Photographie* : fixateurs.
- *Plastiques (industrie)* : accélérateur de résines époxy.
- *Santé (personnel de)* : fixateurs d'histologie, antiseptiques, certains catguts.
- *Téléviseurs* : fabrication d'écrans de télévision.
- *Textile (industrie)* : dans des colorants textiles et comme agents de mordantage (surtout pour fixer les colorants sur la laine, plus rarement le coton), imperméabilisants.

→ ENVIRONNEMENT NON PROFESSIONNEL

- *Cosmétiques* : dans certains pigments de produits de maquillage (mascaras) et de tatouages (notamment de couleur verte).
- *Objets de la vie courante* : chaussures, gants en cuir, objets chromés (téléphones portables...).

2005-2006 [30] montre une prévalence, standardisée par âge et sexe, de l'allergie au chrome hexavalent entre 2,4 et 5,9 % selon les pays. En Amérique du Nord, elle approche également 4 % [10].

Plusieurs études ont noté, après une baisse de la prévalence, une tendance récente à une réaugmentation de la prévalence de l'allergie aux composés du chrome.

Ainsi, Thyssen et al. [9], dans une étude rétrospective des résultats de tests épicutanés de 16 228 patients au Danemark, ont signalé une baisse significative de la prévalence de tests positifs au chrome de 3,6 % en 1985 à 1 % en 1995 puis une augmentation à 3,3 % en 2007. L'analyse des causes de l'allergie au chrome a montré une diminution des cas dus au ciment passant de 12,7 % sur 1989-1994 à 3 % sur 1995-2007. Par contre, le nombre de cas dus à l'exposition au cuir a augmenté significativement de 24,1 % dans la période 1989-1994 à 45,5 % dans la période 1995-2007.

Parallèlement, en Amérique du Nord, la prévalence de tests positifs au chrome passe de 10 % dans les années 70 à 2 % en 1995, puis récemment évolue à environ 6 % sur 1998-2000 et 4 % sur 2001-2002 [31]. De même, à Singapour le taux baisse de 6,3 % sur 1984-1985 à 2,7 % sur 1986-1990, pour atteindre 5,6 % sur 2001-2003 [32].

Prévalence de l'allergie de contact par secteur d'activité professionnelle [13, 33 à 35]

Kanerva et al. [34] ont étudié sur 7 ans (1991-1997) l'incidence de l'allergie aux sels de chrome selon les professions.

Les sels de chrome ont été responsables de 5,6 % des dermatites de contact allergiques (143 cas sur 2 543), avec une incidence pour 10 000 employés par an de :

- 12,2 cas chez les tanneurs,
- 6,94 cas chez les employés du béton,
- 4,71 cas chez les employés du cuir,
- 3,66 cas chez les employés des traitements de surface et de galvanisation,
- 3,44 cas chez les maçons,
- 1,32 cas chez les ouvriers de la construction.

Une étude sur la période 1993-2004 en Grande-Bretagne montre que l'exposition professionnelle au chrome joue un rôle chez environ 6 % de 22 184 patients ayant une dermatite de contact d'origine professionnelle [36]. Les professions les plus souvent rapportées par les dermatologues sont les employés du BTP (maçons, plâtriers), plombiers et métallurgistes sur machines-outils.

La construction (BTP) représente un des secteurs à plus haut risque de dermatoses professionnelles [37 à 42], il est considéré comme le plus exposant à l'allergie professionnelle au chrome hexavalent.



Photo 1 : Dermatitis de contact allergique (DAC) aux composés du chrome utilisés comme agents de tannage de chaussures en cuir.

Condé-Salazar et al. [43] montrent que le chrome VI est le principal allergène dans le secteur de la construction avec 42,1 % de tests positifs chez 408 patients de cette branche professionnelle consultant pour suspicion de dermatoses professionnelles.

En Allemagne [44], l'incidence des dermatoses professionnelles dans le secteur de la construction sur 10 ans (1990-1999) était d'environ 5,1 pour 10 000 employés. La dermatite de contact allergique (61,5 %) était plus fréquente que la dermatite de contact d'irritation (44,5 %).

Les allergènes les plus fréquemment incriminés étaient le bichromate de potassium (environ la moitié des cas), puis les résines époxy et le chlorure de cobalt.

L'enquête SUMER 2003 a montré qu'environ 34 000 ouvriers de la construction sont exposés au ciment, la moitié d'entre eux et 60 % des maçons y sont exposés plus de 10 h / semaine [45].

Dans le secteur de la métallurgie, les employés de la production, usinage et soudage des alliages métalliques et du traitement de surface par chromage électrolytique, sont exposés aux sels de chrome par contact cutané direct ou par voie aéroportée pour les fumées de soudage. Les ouvriers manipulant des pièces ou tôles zinguées ayant subi la chromatation peuvent se sensibiliser aux sels de chrome.

Du fait de l'utilisation de sels de chrome comme agents anti-corrosion dans les huiles de coupe, les peintures d'apprêt, le gazole et les liquides antigel, l'allergie au chrome peut toucher les métallurgistes, les peintres, les carrossiers et les mécaniciens (automobile, aéronautique, chemins de fer...) [15, 46, 47]. Bock et al. [48] rapportent 700 cas de dermatoses professionnelles chez les métallurgistes déclarées en Bavière du Nord de 1990

à 1999, correspondant à 18,8 % de l'ensemble des dermatoses professionnelles du registre. Les métaux, sulfate de nickel et dichromate de potassium sont les principaux allergènes chez les électroplastes.

Suuronen et al. [49] ont rapporté l'analyse des cas de dermatoses professionnelles chez les mécaniciens déclarées au registre finlandais des maladies professionnelles sur la période 1992-2001. Sur 281 dermatoses professionnelles, 108 sont des dermatites de contact allergiques ; les principaux allergènes sont le formaldéhyde, les huiles de coupe, les métaux (nickel, chrome, cobalt) et les biocides.

Des cas ont été décrits chez des fondeurs dus aux chromates provenant de blocs de magnésite de chrome utilisés comme matériel réfractaire dans les fourneaux de l'aciérie [15].

Dans le secteur du cuir, source la plus importante d'exposition aux sels de chrome, les cordonniers et tanneurs sont particulièrement exposés aux sels de chrome [50], mais aussi tous les employés portant des gants, chaussures de sécurité, vêtements de protection en cuir. Des cas ont été décrits chez les militaires [51].

Les émailleurs, potiers, peintres et coloristes peuvent également se sensibiliser aux sels de chrome utilisés dans certains pigments [6, 52, 53].

Lidén et al. [54] ont montré la présence de composés de chrome sur les mains de serruriers, menuisiers et caissiers après avoir effectué leur activité professionnelle.

Des cas ont été rapportés chez des imprimeurs [55], dans l'industrie du papier [56], chez des employés fabriquant de la laine de verre contenant des composés de chrome [57], dans l'orfèvrerie avec des produits de nettoyage des métaux contenant des chromates [15], chez des techniciens de télévision allergiques aux composés de chrome de bandes magnétiques, dans l'industrie textile due à l'utilisation de bichromate d'agents de mordantage ou de craies de tailleurs [15].

Prévalence de l'allergie de contact selon les causes

Ciment

De nombreuses études surtout scandinaves ont montré le rôle bénéfique de l'adjonction de sulfate de fer dans le ciment pour réduire le risque de sensibilisation au chrome VI présent à l'état de trace dans le ciment.

En 1989 au Danemark, où l'adjonction de sulfate de fer dans le ciment est obligatoire depuis 1983, Avnstorp [58] a comparé la prévalence des dermatites de contact chez les employés ayant un contact quotidien avec le ciment humide et montré une diminution nette de la prévalence de l'allergie au chrome VI du ciment, entre 1981

et 1987 (passant de 8,9 % à 1,3 %), liée selon lui à l'adjonction de sulfate de fer.

En Finlande, où l'adjonction du sulfate de fer a débuté depuis 1987, Roto et al. [59] ont comparé le nombre de cas de dermatites de contact dues au ciment sur deux périodes 1978-1987 et 1988-1992 chez des maçons et des ouvriers de la préfabrication du béton. Ils ont noté une baisse de 1/3 de l'incidence des dermatoses allergiques au chrome et concluent à l'utilité du sulfate de fer.

Au Royaume-Uni, Irvine et al. [60] ont étudié l'apparition de dermatoses professionnelles de 1990 à 1999, chez les 5 900 sujets employés à la construction du tunnel sous la Manche où le ciment ne contenait pas de sulfate de fer. Au total 332 cas ont été diagnostiqués, dont 96 cas d'allergie au chrome VI sur 180 patients testés, ce qui représente 8,7 % des salariés.

Dans l'étude de Zachariae et al. [61] sur 3 000 sujets employés de la construction du tunnel et du pont au-dessus de la grande Ceinture au Danemark, où le ciment comprend du sulfate de fer, il n'est retrouvé que 2 cas de dermatite de contact professionnelle, toutes deux dues aux huiles (et non au chrome VI). Les auteurs expliquent cette différence par le rôle préventif du sulfate de fer dans le ciment sur la sensibilisation au chrome VI.

Une étude taïwanaise a comparé chez 35 maçons les concentrations urinaires de chrome en 2003 avant l'utilisation de sulfate de fer et en 2004 après addition de sulfate de fer dans le ciment. Il a été noté une diminution significative des concentrations urinaires de chrome après l'addition de sulfate de fer [62].

En France, les données publiées par la CNAMTS montrent une baisse drastique du nombre d'affections provoquées par le ciment (reconnues au titre du tableau n° 8 des maladies professionnelles indemnifiables), 2 355 cas en 1960 pour 130 cas en 2007 [63].

Cuir

Au Danemark, le cuir (surtout les chaussures en cuir), est devenu la source principale de dermatite de contact allergique au chrome depuis l'adjonction de sulfate ferreux dans le ciment [22]. L'exposition aux sels de chrome du cuir était incriminée chez 24,1 % des patients allergiques au chrome sur 1989-1994, elle est passée à 45,5 % sur 1995-2007 [9].

La prévalence de sensibilisation aux allergènes des chaussures est estimée entre 1,5 et 11 %. Les chromates font partie des allergènes les plus fréquemment responsables avec les additifs du caoutchouc (surtout le mercaptobenzothiazole et les composés du mercapto-mix), la résine p-tert-butylphénol formaldéhyde et la colophane [64 à 70]. Les chromates peuvent être responsables d'environ un quart des cas d'allergie aux chaussures dans certaines études [64, 71].

DIAGNOSTIC EN MILIEU DE TRAVAIL

La dermatite de contact allergique aux sels de chrome est le plus souvent squameuse et fissurée, elle peut prendre un aspect nummulaire. Elle est typiquement localisée aux mains et aux pieds.

Dans l'allergie au chrome hexavalent du ciment, les lésions débutent sur le dos des mains. Elles peuvent toucher secondairement la face palmaire. Elles sont le plus souvent d'installation insidieuse avec une évolution chronique et très persistante. D'autres localisations ne sont pas rares, comme les membres inférieurs en raison des coulées de ciment dans les bottes ou du travail à genoux ou des projections de ciment humide (*photo 2*).

Par contre, en cas d'allergie aux chaussures, le début de l'eczéma est souvent brutal après avoir porté des chaussures ou des bottes neuves. Les lésions prédominent sur le dos des articulations métatarsophalangiennes, de manière généralement symétrique, et sur la partie centrale du dos du pied correspondant à la languette de la chaussure. Au niveau plantaire, il y a un respect relatif de l'arche du pied, des espaces inter-orteils et des plis de flexion des orteils [65, 72]. Il est important de faire préciser à l'interrogatoire le siège où l'eczéma a débuté. En cas d'allergie aux sels de chrome des cuirs, les lésions débutent sur le dos des pieds : en cas d'eczéma plantaire, il faut suspecter une allergie à la semelle, au revêtement interne des chaussures ou aux adhésifs utilisés pour les coller. L'eczéma des talons évoque une allergie aux renforts. En cas d'allergie aux bottes, l'atteinte des jambes situées au contact de la partie supérieure des bottes et non protégées par les chaussettes est fréquente. Dans certains cas d'allergie aux chaussures, l'eczéma se localise non seulement aux pieds mais aussi aux mains.

En cas de port de vêtements en cuir, l'eczéma se localise aux faces d'extension des membres et au torse.

Dans l'allergie aux chromates des fumées de soudage, le visage et les parties découvertes sont atteints du fait de l'exposition aéroportée à l'allergène.

Il existe également des formes disséminées sur le corps ressemblant à l'eczéma nummulaire.

Les cas rapportés d'urticaire de contact aux composés du chrome sont exceptionnels [73].

DIAGNOSTIC EN MILIEU SPÉCIALISÉ

Le test au bichromate de potassium (*photo 3*) est utilisé pour diagnostiquer les dermatites de contact allergiques aux composés du chrome. Il est présent dans la batterie standard européenne à la concentration de 0,5 % dans la vaseline. À noter qu'en Amérique du Nord, la batterie du North American Contact Dermatitis Group

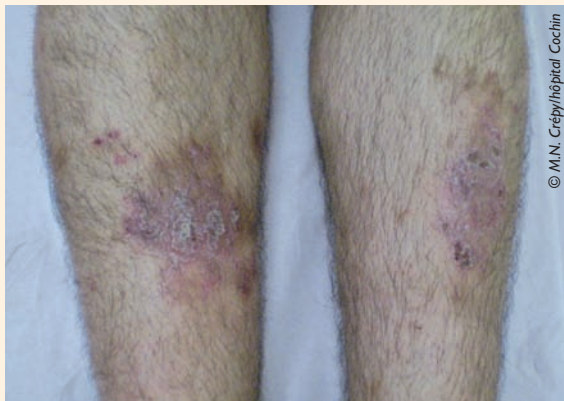


Photo 2 : Dermatitis de contact associant irritation et allergie due à des coulées de ciment à l'intérieur des bottes chez un maçon sensibilisé au chrome hexavalent.

recommande de le tester à 0,25 %, ce qui réduit le nombre de faux positifs dus à une irritation, mais en contrepartie risque de ne pas détecter un certain nombre de vraies allergies [35].

À 0,5 %, il peut donner des faux positifs par irritation difficiles à interpréter. Il est donc indispensable devant tout test épicutané positif d'établir la pertinence clinique (antécédent de réaction de dermatite de contact allergique à des produits contenant l'allergène).

PRONOSTIC

L'allergie au chrome VI du ciment est de mauvais pronostic dans la plupart des études [37, 58, 74, 75].

L'influence du changement de travail sur l'évolution de la dermatose est controversée. Halbert et al. [75] ont suivi 120 patients allergiques au chrome VI de 1980



Photo 3 : Test positif au bichromate de potassium de la batterie standard chez un employé du BTP.

à 1989 (dans 65 % des cas, l'allergie était liée au chrome VI du ciment). Plus de la moitié des patients ayant changé de travail du fait de leur dermatose ont développé une dermatite persistante.

Rosen [37] et Freeman [64] ont également suivi 570 patients atteints de dermatite de contact professionnelle entre 1984 et 1990, dans quatre secteurs professionnels à risque élevé de dermatoses, la coiffure, l'alimentation, la construction et les services médicaux. Ils notent 70 % de guérison et/ou d'amélioration dans les trois secteurs autres que la construction ; dans ce dernier, plus de 50 % des patients allergiques au chrome VI n'ont aucune amélioration 1 à 5 ans après le diagnostic, sans que l'on puisse faire de différence de pronostic entre ceux ayant quitté et ceux qui sont restés dans le secteur de la construction.

Les raisons de la persistance de la dermatite malgré le changement de travail sont controversées : exposition continue à un allergène ubiquitaire (présence de chromate dans l'environnement, les aliments, certains détergents), évolution autonome de la dermatose [14, 18, 37].

Le seul facteur de mauvais pronostic retrouvé par Halbert et al. [75] est une longue durée d'évolution des symptômes (> 12 mois) avant le diagnostic médical et la mise en place de la prévention.

En revanche, Lips et al. [76] ont suivi en Suisse 88 patients du secteur de la construction, allergiques au chrome VI, de 1986 à 1989 ayant bénéficié d'une éviction complète de l'allergène ; ils ont noté un taux de 72 % de guérison.

Pour Avnstorp [14], l'adjonction de sulfate de fer au ciment danois n'a pas influencé l'évolution de la dermatose des sujets déjà sensibilisés au chrome VI ; il est probable que le seuil de concentration d'allergène induisant des poussées chez le sujet déjà allergique soit plus faible que le seuil entraînant une sensibilisation.

À l'opposé, dans de rares cas, l'allergie au chrome VI peut disparaître, ou du moins ne plus se manifester cliniquement avec guérison de la dermatose malgré la poursuite du contact avec le ciment et/ou négativation des tests épicutanés préalablement positifs au bichromate de potassium lors d'un second bilan allergologique.

Katsarou et al. [77] ont retesté, 2 à 6 ans après le diagnostic initial, 180 employés du ciment, allergiques au chrome VI et/ou au cobalt. Dix-sept pour cent des sujets ayant eu des tests positifs au chrome VI ont négativé leurs tests et 40 % dans le cas du cobalt. Ces patients avaient arrêté l'exposition professionnelle au ciment lors du diagnostic initial.

Plus récemment, Hald et al. [78] ont effectué une étude de cohorte de 799 patients ayant un eczéma des mains diagnostiqué entre janvier 2006 et février 2007. Ces patients ont été testés avec la batterie standard européenne pour identifier les allergènes associés à des manifestations les plus sévères et au pronostic le plus péjo-

ratif (suivi de 6 mois). Une plus grande sévérité de l'eczéma était associée à une positivité au test avec le bichromate de potassium, le formaldéhyde, le méthylidibromoglutaronitrile, le sesquiterpène lactone mix, et le nickel. Le plus mauvais pronostic était associé à une allergie au bichromate de potassium. Dans la cohorte, 60,4 % des 799 patients ont été améliorés sur la période de suivi, à l'opposé, 73,7 % des patients allergiques au chromate n'avaient pas d'amélioration ou s'étaient aggravés.

PRÉVENTION

Prévention collective

La mesure prioritaire est le retrait ou la substitution de l'allergène. Par exemple, le bichromate de soude servant à colorer l'eau de Javel a été remplacé par d'autres colorants non sensibilisants [79]. La suppression des pigments métalliques à base de chromates des peintures n'est pas toujours possible du fait de ses propriétés techniques [8], mais elle doit être favorisée.

Quand cette mesure est impossible, il faut réduire les concentrations.

Depuis 2005, la directive de l'UE (EU directive 2003/53/EG) limite la teneur en chrome hexavalent dans le ciment à une valeur ne dépassant pas 2 ppm. L'automatisation doit être également favorisée afin de réduire les contacts cutanés avec le ciment [80].

La directive européenne de l'UE (directive 2002/95/CE) impose, par son décret d'application, la réduction de certaines substances dangereuses dont le chrome hexavalent dans les équipements électriques et électroniques grand public (les armées et l'aéronautique ne sont pas concernés) [81].

En Allemagne, il a été suggéré de réduire les concentrations de chrome III et de chrome VI dans la fabrication des produits en cuir [82].

Des taux de chrome de 1 ppm sont considérés comme acceptables dans des détergents et produits à usage domestique.

Dans le traitement de surface, il est important d'éviter l'émission d'aérosols contenant l'allergène en isolant les bains de chromage de l'air ambiant ou en les munissant d'une aspiration à la source. De même, dans le secteur du soudage, des torches aspirantes mobiles placées au lieu d'émission des fumées réduisent les contacts cutanés avec les composés du chrome [8].

Un spot test existe pour détecter la présence de chrome hexavalent. Le réactif utilisé est le 1,5-diphénylcarbazine. Mais son emploi est plus difficile que le spot test au nickel.

L'information et la formation de tout le personnel exposé au risque de sensibilisation aux composés du

chrome notamment en cas de port d'EPI en cuir est essentielle.

Prévention individuelle [13, 79, 83 à 86]

De manière générale, la prévention de la dermatite de contact allergique nécessite de lutter contre la dermatite d'irritation de contact qui favorise la sensibilisation en réduisant au maximum tous les facteurs irritants, qu'ils soient d'origine chimique ou physique (traumatismes, coupures, froid...).

Soins cutanés et règles d'hygiène

Le nettoyage des mains et l'application d'émollients sont essentiels dans la prévention des dermatoses professionnelles.

Les principaux conseils sont les suivants :

- ne jamais se laver les mains avec les nettoyeurs destinés aux machines et aux outils,
- se laver les mains à l'eau tiède, en évitant l'eau chaude qui aggrave l'irritation cutanée et en se séchant bien les mains.

Le concept de protection cutanée en 3 étapes a été développé en Allemagne [87] : crèmes de protection avant et pendant le travail, nettoyage doux des mains, émoullients après le travail.

Les crèmes de protection sont indiquées en cas de travail en milieu humide ou d'exposition à des irritants faibles et doivent être appliquées sur les mains avant et pendant le travail. L'efficacité des crèmes de protection contenant des chélateurs ou réducteurs de chrome reste à démontrer.

Le choix du nettoyant le moins agressif possible au poste de travail est essentiel, le lavage des mains doit être réduit au strict nécessaire.

Les crèmes émoullientes ont pour but de restaurer la fonction de la barrière cutanée, elles doivent être appliquées fréquemment sur toute la main après le travail sans négliger les pulpes, les espaces interdigitaux et le dos. De manière générale, on choisira des crèmes riches en lipides, sans parfum et avec des conservateurs ayant le plus faible potentiel sensibilisant [88].

Il est important de bien sécher les mains avant d'enfiler les gants et de ne pas porter de bijoux, bagues ou bracelets, risquant une accumulation de substances avec macération.

Les produits d'hygiène et de soins cutanés au travail ne contenant pas de substance parfumante et dont les conservateurs ont le plus faible pouvoir sensibilisant devraient être utilisés de préférence. Ce sont des cosmétiques, la composition est donc facilement accessible, sur l'emballage des produits.

La prévention de la dermatite de contact doit s'étendre aussi aux tâches domestiques (port de gants pour le

nettoyage de la vaisselle, les tâches ménagères et le bricolage exposant à des irritants, et pour l'entretien de voiture). Il faudra faire attention à ne pas porter de gants en cuir pouvant contenir des composés du chrome.

Nettoyage des instruments

Il faut proscrire le nettoyage à mains nues des plans de travail, outils et récipients avec des chiffons imbibés de solvants ou de décapants agressifs.

EPI

Il est capital en cas d'allergie aux composés du chrome d'éviter les gants et chaussures de sécurité en cuir tanné avec des sels de chrome.

Il existe une norme NF EN 420 + A1 sur les gants de protection. La teneur en chrome (VI) ne doit pas être détectable [89].

Certains fabricants commercialisent des gants et/ou des chaussures qui ne sont pas tannés avec des sels de chrome.

Géraut a publié des ordonnances de prévention adaptées aux utilisateurs de ciment ; elles réunissent les principales recommandations à donner notamment au niveau individuel pour favoriser le maintien à leur poste des salariés atteints de dermatite de contact [79, 83].

Certains gestes sont à éviter :

- manipuler du ciment à mains nues,
- lisser du ciment avec les doigts,
- prendre à mains nues un manche de truelle imprégné de ciment frais,
- s'agenouiller dans un milieu humide contenant du ciment.

Le port de gants est recommandé, sans latex naturel (du fait du risque d'allergie immédiate au latex, potentiellement grave ou d'allergie retardée aux additifs du caoutchouc), ni cuir (sels de chrome utilisés comme agents de tannage).

Les gants en nitrile ou néoprène d'épaisseur $\geq 0,3$ mm ont un temps de perméation > 8 heures [90].

La longueur des manches, la doublure de jersey associée et l'épaisseur des gants vont dépendre de plusieurs facteurs : la quantité de ciment manipulée, la fréquence plus ou moins importante des projections et des coulées sur les avant-bras, la précision de la tâche à effectuer, le confort, le risque d'abrasion...

Le port de gants ne doit pas être prolongé du fait du risque de macération et de sudation.

Les gants doivent être changés en cas de déchirure et lavés en cas de pénétration de ciment.

De même, tout vêtement imprégné de ciment doit être immédiatement changé pour prévenir les brûlures.

La prévention des autres facteurs d'irritation associés au ciment ne doit pas être oubliée :

- ne pas manipuler à mains nues de matériaux abrasifs ou coupants, ni d'huiles de décoffrage,
- lutter contre le froid.

Dans tous les cas, une hygiène générale devra être strictement respectée (changer de vêtement de travail, prendre une douche après le travail).

Prévention médicale

En cas de contact de la peau avec le ciment (très alcalin en milieu humide), un véritable nettoyage prolongé à grande eau est indispensable pour éviter les brûlures profondes.

La précocité du diagnostic est un élément pronostique

Points à retenir

Les allergènes sont les composés hexavalents et trivalents du chrome. Le métal n'est pas sensibilisant.

Le cuir et le ciment principalement, mais aussi la soudure, les pigments et colorants et le traitement des métaux sont les principales sources d'exposition au chrome.

L'allergie au chrome était surtout due à une cause professionnelle (le ciment), elle est actuellement surtout liée à l'exposition aux produits finis en cuir.

La dermatite de contact allergique professionnelle au chrome est typiquement localisée aux mains et aux pieds.

Le chrome est l'allergène ayant le plus mauvais pronostic avec persistance d'un eczéma chronique.

La substitution et la réduction des concentrations en chrome hexavalent et trivalent sont les mesures de prévention prioritaires.

important permettant la prise en charge rapide de la dermatose et une prévention adaptée. Il comprend l'identification du ou des mécanismes, grâce à un bilan allergologique.

L'éviction de contact avec l'allergène étant la mesure de prévention essentielle, il est indispensable de fournir au patient une liste des sources possibles d'exposition à la fois professionnelle et domestique aux composés du chrome [5, 6].

Les traitements topiques classiques de l'eczéma sont les dermocorticoïdes.

Le sujet atopique (principalement dermatite atopique active ou antécédents) doit être particulièrement informé sur les risques liés à la manipulation et à l'emploi des produits professionnels et sur sa plus grande susceptibilité aux irritants du fait d'anomalies de la barrière cutanée. En cas d'atopie cutanée, une surveillance médicale régulière est nécessaire.

RÉPARATION

Cette affection peut être prise en charge :

- au titre du tableau n° 10 « *Ulcérations et dermites provoquées par l'acide chromique, les chromates et bichromates alcalins, le chromate de zinc et le sulfate de chrome* » du régime général de la Sécurité sociale, pour les lésions eczématiformes récidivant en cas de nouvelle exposition ou confirmées par un test épicutané ;

- au titre du tableau n° 8 « *Affections causées par les ciments (alumino-silicates de calcium)* » du régime général de la Sécurité sociale, pour les dermites eczématiformes récidivant après nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané ;

- au titre du tableau n° 44 « *Affections cutanées et muqueuses professionnelles de mécanisme allergique* » du régime agricole, pour les lésions eczématiformes récidivant après nouvelle exposition au risque ou confirmées par un test épicutané positif au produit manipulé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] HOËT P - Chrome et composés. Encyclopédie médico-chirurgicale. Toxicologie, pathologie professionnelle 16-002-C-40. Issy-Les-Moulineaux : Elsevier Masson ; 2007 : 11 p.
- [2] LIDÉN C, BRUZE M, MENNÉ T - Metals. In: FROSCH PJ, MENNÉ T, LEPOITTEVIN JP (Eds) - Contact dermatitis. 4th edition. Berlin : Springer-Verlag ; 2006 : 537-68, 1136 p.
- [3] SHELNUTT SR, GOAD P, BELSITO DV - Dermatological toxicity of hexavalent chromium. *Crit Rev Toxicol.* 2007 ; 37 (5) : 375-87.
- [4] CRÉPY MN - Dermatitis de contact aux équipements de protection individuelle (EPI). Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 81. *Doc Méd Trav.* 2009 ; 117 : 89-103.
- [5] CRÉPY MN - Les allergènes de la batterie standard dans l'environnement professionnel et non professionnel. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 77. *Doc Méd Trav.* 2008 ; 113 : 99-117.
- [6] CRÉPY MN - Dermatoses professionnelles chez les peintres. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 79. *Doc Méd Trav.* 2008 ; 115 : 413-26.
- [7] Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. European Union Risk Assessment Report. European Chemicals Bureau, 2005 (http://ecb.jrc.ec.europa.eu/DOCUMENTS/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/REPORT/chromatesreport328.pdf).
- [8] DUPAS D - Allergie respiratoire professionnelle aux sels de chrome. Fiche d'allergologie-pneumologie professionnelle TR 45. Document pour le Médecin du Travail. Paris : INRS ; 2009 : 8 p.
- [9] THYSSSEN JP, JENSEN P, CARLSEN BC, ENKILDE K ET AL. - The prevalence of chromium allergy in Denmark is currently increasing as a result of leather exposure. *Br J Dermatol.* 2009 ; 161 (6) : 1288-93.
- [10] THYSSSEN JP, MENNÉ T - Metal allergy-a review on exposures, penetration, genetics, prevalence, and clinical implications. *Chem Res Toxicol.* 2010 ; 23 (3) : 309-18.
- [11] GEIER J, LESSMANN H, HELLWEG B, JAPPE U ET AL. - Chromated metal products may be hazardous to patients with chromate allergy. *Contact Dermatitis.* 2009 ; 60 (4) : 199-202.
- [12] ANDERSEN KE, WHITE IR, GOOSSENS AN - Allergens from the Standard Series. In: FROSCH PJ, MENNÉ T, LEPOITTEVIN JP (Eds) - Contact dermatitis. 4th edition. Berlin : Springer-Verlag ; 2006 : 453-92, 1136 p.
- [13] CRÉPY MN - Dermatoses professionnelles au ciment (alumine-silicates de calcium). Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle TA 64. *Doc Méd Trav.* 2001 ; 88 : 419-29.
- [14] AVNSTORP C - Cement eczema. An epidemiological intervention study. *Acta Derm Venereol Suppl (Stockh).* 1992 ; 179 : 1-22.
- [15] FOUSSEREAU J - Guide de dermatologie allergologie professionnelle. Paris : Masson ; 1991 : 464 p.
- [16] GRANGE A, ROTH B, TORTEL MC, GUILLAUME JC - Dermite de contact purpurique au chrome simulant une vasculite. *Ann Dermatol Venereol.* 2005 ; 132 (12 Pt 1) : 993-95.
- [17] INGBER A, GAMMELGAARD B, DAVID M - Detergents and bleaches are sources of chromium contact dermatitis in Israel. *Contact Dermatitis.* 1998 ; 38 (2) : 101-04.
- [18] BASKETTER DA, BRIATICO-VANGOSA G, KAESTNER W, LALLY C ET AL. - Nickel, cobalt and chromium in consumer products: a role in allergic contact dermatitis? *Contact Dermatitis.* 1993 ; 28 (1) : 15-25.
- [19] BASKETTER DA, ANGELINI G, INGBER A, KERN PS ET AL. - Nickel, chromium and cobalt in consumer products: revisiting safe levels in the new millennium. *Contact Dermatitis.* 2003 ; 49 (1) : 1-7.
- [20] FRANCOMANO M, BERTONI L, SEIDENARI S - Sensitive skin as subclinical expression of contact allergy to nickel sulfate. *Contact Dermatitis.* 2000 ; 42 (3) : 169-70.
- [21] GAIKEMA FJ, NAKOTTA RA, DANNEN F - Chrom, cobalt en nikkell in waspoeders. Rapportnummer NDCCP007/01, April 2002, Keuringsdienst van Waren Noord.
- [22] HANSEN MB, RYDIN S, MENNÉ T, DUUS JOHANSEN J - Quantitative aspects of contact allergy to chromium and exposure to chrome-tanned leather. *Contact Dermatitis.* 2002 ; 47 (3) : 127-34.
- [23] HANSEN MB, MENNÉ T, JOHANSEN JD - Cr(III) reactivity and foot dermatitis in Cr(VI) positive patients. *Contact Dermatitis.* 2006 ; 54 (3) : 140-44.
- [24] IYER VJ, BANERJEE G, GOVINDRAM CB, KAMATH V ET AL. - Role of different valence states of chromium in the elicitation of allergic contact dermatitis. *Contact Dermatitis.* 2002 ; 47 (6) : 357-60.
- [25] FLINT GN - A metallurgical approach to metal contact dermatitis. *Contact Dermatitis.* 1998 ; 39 (5) : 213-21. Comment in: *Contact Dermatitis.* 1999 ; 41 (1) : 57-60.
- [26] FILON FL, D'AGOSTIN F, CROSERI M, ADAMI G ET AL. - *In vitro* absorption of metal powders through intact and damaged human skin. *Toxicol In Vitro.* 2009 ; 23 (4) : 574-79.
- [27] BASKETTER D, HOREV L, SLODOVNIK D, MERIMES S ET AL. - Investigation of the threshold for allergic reactivity to chromium. *Contact Dermatitis.* 2001 ; 44 (2) : 70-74.
- [28] JULANDER A, HINDSÉN M, SKARE L, LIDÉN C - Cobalt-containing alloys and their ability to release cobalt and cause dermatitis. *Contact Dermatitis.* 2009 ; 60 (3) : 165-70.
- [29] THYSSSEN JP, LINNEBERG A, MENNÉ T, NIELSEN NH ET AL. - Contact allergy to allergens of the TRUE-test (panels 1 and 2) has decreased modestly in the general population. *Br J Dermatol.* 2009 ; 161 (5) : 1124-29.
- [30] UTER W, RÄMSCH C, ABERER VV, AYALA F ET AL. - The European baseline series in 10 European Countries, 2005/2006 - results of the European Surveillance System on Contact Allergies (ESSCA). *Contact Dermatitis.* 2009 ; 61 (1) : 31-38.
- [31] NGUYEN SH, DANG TP, MACPHERSON C, MAIBACH I ET AL. - Prevalence of patch test results from 1970 to 2002 in a multi-centre population in North America (NACDG). *Contact Dermatitis.* 2008 ; 58 (2) : 101-06.
- [32] GOON AT, GOH CL - Metal allergy in Singapore. *Contact Dermatitis.* 2005 ; 52 (3) : 130-32.
- [33] KANERVA L, ELSNER P, WAHLBERG JE, MAIBACH HI (Eds) - Handbook of occupational dermatology. Heidelberg : Springer-Verlag ; 2000 : 1300 p.
- [34] KANERVA L, JOLANKI R, ESTLANDER T, ALANKO K ET AL. - Incidence rates of occupational allergic contact dermatitis caused by metals. *Am J Contact Dermat.* 2000 ; 11 (3) : 155-60.
- [35] SASSEVILLE D - Allergènes professionnels des temps modernes : y a-t-il vraiment du nouveau ? In: GERDA - Progrès en dermatologie allergologie. Tome 15. Bordeaux, 2009. Montrouge : John Libbey Eurotext ; 2009 : 267-279, 391 p.
- [36] ATHAVALE P, SHUM KW, CHEN Y, AGIUS R ET AL. - Occupational dermatitis related to chromium and cobalt: experience of dermatologists (EPIDERM) and occupational physicians (OPRA) in the U.K. over an 11-year period (1993-2004). *Br J Dermatol.* 2007 ; 157 (3) : 518-22.
- [37] ROSEN RH, FREEMAN S - Prognosis of occupational contact dermatitis in New South Wales, Australia. *Contact Dermatitis.* 1993 ; 29 (2) : 88-93.
- [38] WALL LM, GEBAUER KA - Occupational skin disease in Western Australia. *Contact Dermatitis.* 1991 ; 24 (2) : 101-09.
- [39] DICKEL H, KUSS O, BLESIIUS CR, SCHMIDT A ET AL. - Occupational skin diseases in Northern Bavaria between 1990 and 1999: a population-based study. *Br J Dermatol.* 2001 ; 145 (3) : 453-62.
- [40] DIEPGEN TL, COENRAADS PJ - What can we learn from epidemiological studies on irritant contact dermatitis? In: ELSNER P, MAIBACH HI (Eds) - Irritant dermatitis. New clinical and experimental aspects. Current

problems in dermatology. Basel: Karger ; 1995 : 18-27, 302 p.

[41] **DIEPGEN TL, COENRAADS PJ** - The epidemiology of occupational contact dermatitis. *Int Arch Occup Environ Health*. 1999 ; 72 (8) : 496-506.

[42] **HALKIER-SØRENSEN L** - Occupational skin diseases. *Contact Dermatitis*. 1996 ; 35 (1 Suppl) : 1-120.

[43] **CONDÉ-SALAZAR L, GUIMARAENS D, VILLEGAS C, ROMERO A ET AL.** - Occupational allergic contact dermatitis in construction workers. *Contact Dermatitis*. 1995 ; 33 (4) : 226-30.

[44] **BOCK M, SCHMIDT A, BRUCKNER T, DIEPGEN TL** - Occupational skin disease in the construction industry. *Br J Dermatol*. 2003 ; 149 (6) : 1165-71.

[45] **ARNAUDO B, FLOURY MC, VINCK L - SUMER 2003.** Les ouvriers du bâtiment et des travaux publics. Des contraintes physiques et des expositions aux produits chimiques importantes, une autonomie assez élevée dans le travail. Étude et enquêtes TF 168. *Doc Méd Trav*. 2008 ; 113 : 81-89.

[46] **PAPA G, ROMANO A, QUARATINO D, DI FONSO M ET AL.** - Contact dermatoses in metal workers. *Int J Immunopathol Pharmacol*. 2000 ; 13 (1) : 43-47.

[47] **ZUGERMAN C** - Chromium in welding fumes. *Contact Dermatitis*. 1982 ; 8 (1) : 69-70.

[48] **BOCK M, SCHMIDT A, BRUCKNER T, DIEPGEN TL ET AL.** - Occupational skin diseases in different metal working industries. *Contact Dermatitis*. 2004 ; 50 (3) : 140-41.

[49] **SUURONEN KM, ALANKO K, TUOMI T, JOLANKI R** - Occupational dermatoses of machinists - Finnish statistics. *Contact Dermatitis*. 2004 ; 50 (3) : 196.

[50] **ESTLANDER T, JOLANKI R, KANERVA L** - Occupational allergic contact dermatitis from trivalent chromium in leather tanning. *Contact Dermatitis*. 2000 ; 43 (2) : 114.

[51] **WOLF R, ORION E, MATZ H** - Contact dermatitis in military personnel. *Clin Dermatol*. 2002 ; 20 (4) : 439-44.

[52] **MOURA C, DIAS M, VALET T** - Contact dermatitis in painters, polishers and varnishers. *Contact Dermatitis*. 1994 ; 31 (1) : 51-53.

[53] **WILKINSON SM, HEAGERTY AH, ENGLISH JS** - Hand dermatitis in the pottery industry. *Contact Dermatitis*. 1992 ; 26 (2) : 91-94.

[54] **LIDÉN C, SKARE L, NISE G, VAHTER M** - Deposition of nickel, chromium, and cobalt on the skin in some occupations - assessment by acid wipe sampling. *Contact Dermatitis*. 2008 ; 58 (6) : 347-54.

[55] **SPRUIT D, MALTEN KE** - Occupational cobalt and chromium dermatitis in an offset printing factory. *Dermatologica*. 1975 ; 151 (1) : 34-42.

[56] **FREGERT S, GRUVBERGER B, HEIJER A.** - Sensitization to chromium and cobalt in processing of sulphate pulp. *Acta Derm Venereol*. 1972 ; 52 (3) : 221-24.

[57] **KIE-SWIERCZY SKA M, SZYMCZK W** - The effect of the working environment on occupational skin disease development in workers processing rockwool. *Int J Occup Med Environ Health*. 1995 ; 8 (1) : 17-22.

[58] **AVNSTORP C** - Follow-up of workers from the prefabricated concrete industry after the addition of ferrous sulphate to Danish cement. *Contact Dermatitis*. 1989 ; 20 (5) : 365-71.

[59] **ROTO P, SAINIO H, REUNALA T, LAIPPALA P** - Addition of ferrous sulfate to cement and risk of chromium dermatitis among construction workers. *Contact Dermatitis*. 1996 ; 34 (1) : 43-50.

[60] **IRVINE C, PUGH CE, HANSEN EJ, RYCROFT RJ** - Cement dermatitis in underground workers during construction of the Channel Tunnel. *Occup Med*. 1994 ; 44 (1) : 17-23.

[61] **ZACHARIAE CO, AGNER T, MENNÉ T** - Chromium allergy in consecutive patients in a country where ferrous sulfate has been added to cement since 1981. *Contact Dermatitis*. 1996 ; 35 (2) : 83-85.

[62] **CHOU TC, CHANG HY, CHEN CJ, YU HS ET AL.** - Effect of hand dermatitis on the total body burden of chromium after ferrous sulfate application in cement among cement workers. *Contact Dermatitis*. 2008 ; 59 (3) : 151-56.

[63] **Dénombrement des maladies professionnelles déclarées et reconnues par le régime général de 2004 à 2007.** Étude 2009-005 Iv1. CNAMTS Direction des risques professionnels, 2009 (www.risquesprofessionnels.ameli.fr/atmp_media/2009-MALADIES_PROFESSIONNELLES_DECLAREES_ET_RECONNUES_2004-2007.pdf).

[64] **FREEMAN S** - Shoe dermatitis. *Contact Dermatitis*. 1997 ; 36 (5) : 247-51.

[65] **TAYLOR JS, ERKEK E, PODMORE P** - Shoes. In: FROSCHE PJ, MENNÉ T, LEPOITTEVIN JP (Eds) - Contact dermatitis. 4th edition. Berlin : Springer-Verlag ; 2006 : 703-16, 1136 p.

[66] **NARDELLI A, TAVERNE M, DRIGHE J, CARBONEZ A ET AL.** - The relation between the localization of foot dermatitis and the causative allergens in shoes: a 13-year retrospective study. *Contact Dermatitis*. 2005 ; 53 (4) : 201-06.

[67] **SMITH R** - Shoe dermatitis: A review of current concepts. *The Foot*. 2008 ; 18 (1) : 40-47.

[68] **WARSHAW EM, SCHRAM SE, BELSITO DV, DELEO VA ET AL.** - Shoe allergens: retrospective analysis of cross-sectional data from the north american contact dermatitis group, 2001-2004. *Dermatitis*. 2007 ; 18 (4) : 191-202.

[69] **HOLDEN CR, GAWKRODGER DJ** - 10 years' experience of patch testing with a shoe series in 230 patients: which allergens are important? *Contact Dermatitis*. 2005 ; 53 (1) : 37-39.

[70] **VAN COEVORDEN AM, COENRAADS PJ, PAS HH, VAN DER VALK PG** - Contact allergens in shoe leather among patients with foot eczema. *Contact Dermatitis*. 2002 ; 46 (3) : 145-48.

[71] **FISHER AA** - Allergen replacements in allergic dermatitis. *Int J Dermatol*. 1977 ; 16 (5) : 319-28.

[72] **SHACKELFORD KE, BELSITO DV** - The etiology of allergic-appearing foot dermatitis: a 5-year retrospective study. *J Am Acad Dermatol*. 2002 ; 47 (5) : 715-21.

[73] **HOSTYNEK JJ** - Metals. In: AMIN S, LAHTI A, MAIBACH HI (Eds) - Contact urticaria syndrome. Boca Raton : CRC Press ; 1997 : 189-212, 326 p.

[74] **HOGAN DJ, DANNAKER CJ, MAIBACH HI** - The prognosis of contact dermatitis. *J Am Acad Dermatol*. 1990, 23 (2 Pt 1) : 300-07.

[75] **HALBERT AR, GEBAUER KA, WALL LM** - Prognosis of occupational chromate dermatitis. *Contact Dermatitis*. 1992 ; 27 (4) : 214-19.

[76] **LIPS R, RAST H, ELSNER P** - Outcome of job change in patients with occupational chromate dermatitis. *Contact Dermatitis*. 1996 ; 34 (4) : 268-71.

[77] **KATSAROU A, BAXEVANIS C, ARMENAKA M, VOLONAKIS M ET AL.** - Study of persistence and loss of patch test reactions to dichromate and cobalt. *Contact Dermatitis*. 1997 ; 36 (2) : 87-90.

[78] **HALD M, AGNER T, BLANDS J, RAVN H ET AL.** - Allergens associated with severe symptoms of hand eczema and a poor prognosis. *Contact Dermatitis*. 2009 ; 61 (2) : 101-08.

[79] **GÉRAULT C, TRIPODI D** - Les ordonnances de prévention en dermatologie professionnelle. Dossier médico-technique TC 62. *Doc Méd Trav*. 1997 ; 70 : 123-33.

[80] **Directive 2003/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment).** *J Off Union Eur*. 2003 ; L178, 17 juillet 2003 : 24-27.

[81] **Directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques.** *J Off Union Eur*. 2003 ; L37, 13 février 2003 : 19-23.

[82] **Chromium (VI) in leather clothing**

and shoes problematic for allergy sufferers! BfR Federal Institute for Risk Assessment, 2007 (www.bfr.bund.de/cdl/9575).

[83] GÉRAUT C, TRIPODI D, VRCHOVSKY C, VINCENT R - Les ordonnances de prévention des dermatoses professionnelles : mise en place et suivi. *Rev Fr Allergol Immunol Clin*. 2005 ; 45 (3) : 237-47.

[84] CLEENEWERCK MB - Protéger les mains au travail. *Rev Fr Allergol*. 2009 ; 49 (6) : 490-95.

[85] KÜTTING B, BAUMEISTER T, WEISTENHÖFER VV, PFAHLBERG A ET AL - Effectiveness of skin protection measures in prevention of occupational hand eczema:

results of a prospective randomized controlled trial over a follow-up period of 1 year. *Br J Dermatol*. 2010 ; 162 (2) : 362-70.

[86] GIORDANO-LABADIE F - Les crèmes de protection. Quand et comment les utiliser ? In: GERDA - Progrès en dermato-allergologie. Tome 10. Lille, 2004. Montrouge : John Libbey Eurotext ; 2004 : 225-30, 411 p.

[87] Risks resulting from skin contact - determination, evaluation, measures. TRGS 401 Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, 2008 (www.baua.de/cae/servlet/contentblob/666102/publicationFile/50883/TRGS-401.pdf).

[88] HACHEM JR, DE PAEPE K, VANPEE E, KAUFMAN L ET AL - The effect of two moisturisers on skin barrier damage in allergic contact dermatitis. *Eur J Dermatol*. 2002 ; 12 (2) : 136-38.

[89] Norme française homologuée NF EN 420 + A1. Janvier 2010. Indice de classement S 75-504. La Plaine Saint-Denis : AFNOR ; 2010 : 25 p.

[90] FORSBERG K, MANSDORF SZ - Quick selection guide to chemical protective clothing. 5th edition. Hoboken : John Wiley and Sons ; 2007 : 303 p.

Comment in: *Contact Dermatitis*. 2001 ; 44 (2) : 131-32.