

1.2.1. Fluor et fluorures :

Le fluor est un élément chimique dont la masse atomique est dix neuf et le numéro neuf dans le tableau périodique. À température ambiante, on le retrouve sous forme gazeuse de couleur vert-jaune pâle. Il est l'élément le plus électronégatif et le plus réactif des éléments de sorte qu'on le retrouve très peu à l'état élémentaire dans la nature. Le fluor a ainsi tendance à se combiner à d'autres éléments afin de former des complexes. Le fluorure d'hydrogène (HF) est le résultat d'une combinaison du fluor avec l'hydrogène. Il s'agit également d'un gaz incolore à température ambiante dont le point d'ébullition est de 20°C, le point de congélation est de -83,36 °C et il possède une densité de 0,878 g·L⁻¹. Le poids moléculaire du HF est de 20,006 g·mol⁻¹ (LIDE 1997). Le HF est un donneur de protons très énergique qui se dissout complètement dans l'eau et dans les composés non basiques tels les alcools, les cétones et les acides minéraux (Programme des Nations Unies pour l'environnement 1985; LIDE 1997). Le HF est un des principaux polluants atmosphériques car il est présent dans de nombreux procédés industriels dont la production d'aluminium. Le HF étant extrêmement réactif, il ne reste pas très longtemps sous cette forme, il a plutôt tendance à se transformer en ions fluorés, c'est-à-dire les fluorures. Ces composés sont par la suite absorbés dans l'eau, le sol et la végétation qui par la suite, sont introduits dans la chaîne alimentaire comme le démontre la figure 2.

En ce qui concerne l'industrie de l'aluminium, les procédés d'électrolyse utilisés pour la production du métal nécessitent des minéraux tels la fluorite (CaF₂), la cryolite (Na₃AlF₆) et l'apatite (Ca₁₀F₂(PO₄)₆) qui possèdent a priori une forte concentration en fluor. Lors du procédé Hall-Héroult d'électrolyse en cuves de l'alumine (Al₂O₃), l'utilisation de la cryolite permet d'abaisser la température du métal en fusion de 2000°C à 1000°C. À cette température cela provoque la volatilisation de quantités considérables de fluorures sous la forme de HF, SiF₄ et autres ions fluorés. Une partie de ces émissions se retrouvent à l'extérieur des usines et peuvent avoir une incidence directe sur les organismes vivants ou indirecte sur les sous-systèmes abiotiques (OUELLET M. 1983). Les émissions de fluorures à l'atmosphère proviennent à 80% des pertes par les toitures

des salles de cuves. Les autres types d'émissions, par exemple celle en provenance des cheminées, sont de l'ordre d'environ 15%.

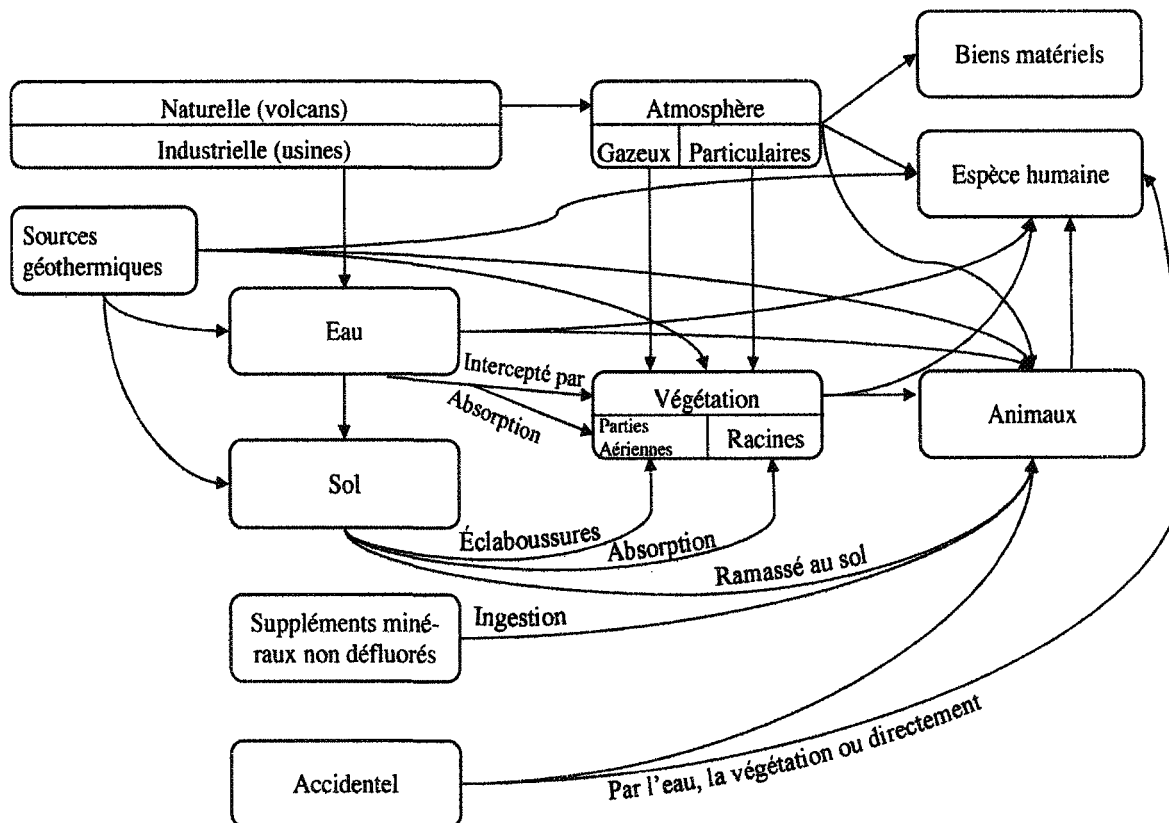


Figure 2. Cycle des fluorures dans la biosphère.²

Le Bureau d'étude sur les substances toxiques (B.E.S.T.) du Québec publie une liste de substances toxiques à attention particulière. En 1980, les fluorures ont été ajoutés à la dite liste. Le tableau 1 montre les concentrations naturelles en fluorures présente dans l'environnement selon les informations fournies par le B.E.S.T. Il est également possible de différencier les sources d'émissions de fluorures en deux catégories soit les sources naturelles (gaz volcaniques, croûte terrestre, eaux) et les sources anthropogéniques (GOYER 1980).

² Adapté de QUÉBEC 1986.

Tableau 1. Concentration naturelle des fluorures dans l'environnement

Paramètre	Concentration en fluorures ^a
Sols	76 mg·kg ⁻¹
Sols sablonneux	2 640 mg·kg ⁻¹
Eau de mer	0,77-1,40 mg·L ⁻¹
Eau douce	5-6 mg·L ⁻¹
Air (résidentiel/rural)	0,17-5,1 µg·m ⁻³
Végétaux	< 10 mg·kg ⁻¹
Humain	0,1-1,5 mg·kg ⁻¹

^a Adapté de GOYER 1980.

La législation sur les fluorures couvre essentiellement quatre aspects, c'est-à-dire : l'air ambiant, les émissions atmosphériques, le fourrage et les effluents industriels. Dans ce cas-ci, les normes régissant les concentrations en fluorures dans le fourrage seront prises en considération. En 1974, l'*Environmental Protection Agency* (EPA) des États-Unis effectue la première proposition pour des normes d'émissions reliées à la production d'aluminium. Ces normes entrent en vigueur le 26 janvier 1976. Au Québec, il faut attendre le 14 novembre 1979 pour l'apparition de la première réglementation québécoise régissant les émissions des alumineries et les concentrations maximales de fluorures dans les fourrages destinées au bétail (QUÉBEC 2003; QUÉBEC 2005). Les normes régissant les concentrations de fluorures puisent leurs fondements via les travaux de Suttie (1969) sur l'effet de la consommation de fluorures sur les vaches laitières. Celle-ci conclue que le bétail ne peut être alimenté avec du fourrage dont la teneur en fluorure moyenne annuelle dépasse les 40 ppm sur la base d'un échantillon mensuel pondéré sur les mois de croissance de culture (QUÉBEC 1986).

En ce qui concerne la législation québécoise sur les fluorures, il sera question des normes existantes sur la qualité de l'air ambiant. La loi sur la qualité de l'environnement, plus précisément le règlement sur la qualité de l'atmosphère, stipule à l'article sept :

« Il est interdit d'émettre ou de dégager des fluorures dans l'environnement de telle sorte que ceux-ci excèdent les normes suivantes dans le fourrage destiné à l'alimentation des animaux et prélevé au-delà des limites de la propriété de la source d'émission :

Tableau 2. Concentrations de fluorures à respecter dans le fourrage.

Concentration pondérale sur une base sèche	Durée d'échantillonnage
40 ppm F-	Moyenne sur 12 mois
60 ppm F-	Moyenne mensuelle qui ne peut être excédée plus de 2 mois consécutif/année
80 ppm F-	Moyenne mensuelle qui ne peut être excédée plus d'un mois/année

La moyenne des fluorures dans le fourrage pour une période de 12 mois s'établit sur des échantillons prélevés du 1^{er} juin au 31 mai de l'année suivante. On procède à 2 prélèvements par mois dans le fourrage, entre le 1^{er} juin et le 31 octobre et, pour la période de temps comprise entre le 31 octobre et le 31 mai suivant, on utilise la moyenne des prélèvements effectués au cours des mois de récolte du fourrage avant le 31 octobre » (QUÉBEC 2003).

De plus, l'article 38 du même règlement mentionne pour les alumineries que : « Toute série de cuves d'une nouvelle aluminerie ne peut émettre dans l'atmosphère plus de 1,45 kilogramme de fluorures totaux par tonne d'aluminium produit ». En ce qui concerne les alumineries déjà existantes elles ne peuvent émettre plus de 5 kilogrammes de fluorures totaux par tonne d'aluminium produit, jusqu'à nouvel ordre (QUÉBEC 2003).

1.2.2. Les effets des fluorures sur la faune :

Depuis les années 1980, on s'intéresse aux impacts des fluorures émis par l'industrie de l'aluminium, sur l'environnement et la faune. Le B.E.S.T. mentionne qu'en milieu industrialisé, les fourrages ingérés sont la principale source de contamination. Le bétail et les moutons sont les espèces les plus sensibles comparativement aux porcs, aux chevaux et aux différentes espèces de volailles. Au Québec et en Amérique les bovins

paissant à proximité des alumineries sont, à ce jour, les représentants animal les plus étudiés en raison de leur diète alimentaire (herbivore) et leur longue durée de vie.

Au cours des années de 1951 à 1973, les producteurs agricoles de la région du Saguenay-Lac-St-Jean ont subi de nombreux préjudices à leurs troupeaux bovins. En effet, la compagnie Alcan a versé 2 868 953 \$ aux producteurs pour pertes encourues en lien avec l'intoxication de bovins résultant d'une consommation de fourrages contaminés (OUELLET M. 1983). Une autre compensation monétaire de 225 000 \$ a également été versée aux producteurs suite à une autre intoxication chez plus de 3 000 têtes de bétails pour les années de 1977 et 1978 (OUELLET M. 1983). La multinationale a toujours été consciente de la problématique de fluorose chez les bovins. Elle effectue également un suivi de nombreux troupeaux afin de suivre l'évolution du dossier. En 1983, des observations sur des bovins de fermes laitières, situé environ à 5 km de l'usine Alma, ont démontrés que les concentrations en fluorures urinaires étaient de $8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et de $0,076 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans le lait. La teneur en fluorures dans le lait était trois fois supérieure à celle recensé pour un troupeau témoin (OUELLET M. 1983).

En 1987, Suttie et ses collaborateurs ont publiés un article dans le *Journal of Wildlife Diseases* (Suttie, Dickie et al. 1987) portant sur la problématique des émissions de fluorure versus les effets sur une population de cerf de Virginie (*Odocoileus virginianus*) présente non loin d'une aluminerie située en Caroline du Sud dans la plantation de Mount Holly. L'objectif de cette étude, répartie sur cinq ans, est de décrire quelles sont les influences de la production d'aluminium sur les concentrations de fluor présentes dans les os et plus précisément sur la fluorose dentaire de la population de cerf de cette région. Les résultats obtenus au cours de l'étude démontrent que la présence d'une aluminerie a augmenté les concentrations de fluor dans les os des cerfs de manière considérable. Toutefois, aucun effet nocif n'a été détecté chez les sujets étudiés. Les données statistiques indiquent également qu'il n'est pas possible d'observer une différence statistique due au sexe des sujets ni en fonction des os étudiés. De plus, les auteurs ont remarqué une grande variation dans les concentrations de fluor selon les âges des cerfs. Le tableau 3 ci-dessous démontre les résultats obtenus à l'aide de cette étude.

Tableau 3. Concentration de fluor (ppm F, poids sec) dans les os des cerfs de Virginie pour trois sites de la Caroline du Sud, États-Unis

Année	Âge	n	Mount Holly (P<0,05)		n	Medway (P<0,05)		n	Waterehorn (P<0,05)	
			Métacarpien	Mandibule		Métacarpien	Mandibule		Métacarpien	Mandibule
1979	Faon	7	74 ± 24 ^a	52 ± 31	6	53 ± 13	38 ± 13			
	1½	7	169 ± 71	182 ± 69	6	111 ± 36	134 ± 51	4	120 ± 25	118 ± 46
	2½+	6	260 ± 51	286 ± 100	6	168 ± 74	225 ± 109			
1980	Faon	7	261 ± 172	205 ± 132	6	88 ± 36	79 ± 50	2	61 ± 7	65 ± 10
	1½	6	376 ± 183	570 ± 269	6	166 ± 83	195 ± 73	1	94	137
	2½+	6	465 ± 299	485 ± 206	6	309 ± 186	383 ± 250	2	147 ± 12	200 ± 70
1981	Faon	10	407 ± 605	473 ± 765	5	76 ± 43	88 ± 33	1	47	68
	1½	7	700 ± 510	868 ± 639	7	208 ± 52	270 ± 51	2	211 ± 98	268 ± 123
	2½+	7	630 ± 223	923 ± 328	7	280 ± 66	391 ± 148	2	198 ± 20	278 ± 30
1982	Faon	8	270 ± 130	276 ± 145	6	81 ± 79	86 ± 74	1	29	27
	1½	7	801 ± 414	811 ± 407	6	264 ± 93	286 ± 109			
	2½+	8	1263 ± 949	1510 ± 1058	6	408 ± 186	461 ± 219	5	213 ± 48	226 ± 47
1983	Faon	14	340 ± 233	337 ± 221	6	105 ± 32	96 ± 22			
	1½	7	508 ± 130	586 ± 215	6	164 ± 19	138 ± 49	1	171	231
	2½+	9	1132 ± 650	1275 ± 624	6	265 ± 70	369 ± 233	6	276 ± 86	325 ± 129

^a Concentration moyenne ± déviation standard
Adapté de Suttie, Dickie et al. 1987

La littérature consultée est très peu documentée sur les effets aigus des fluorures sur le bétail. Toutefois, les effets chroniques des fluorures sur le bétail sont plus documentés. Les effets chroniques présents chez le bétail proviennent essentiellement d'un apport excessif de fluorures provenant de trois sources distinctes soit :

1. Des plantes fourragères contaminées par des émissions anthropogéniques ou un sol riche en fluorures ;
2. Eau riche en fluorures ;
3. Mélange d'aliments de compléments non complètement défluorés.

Par ailleurs d'autres facteurs peuvent également influencer la toxicité des fluorures (QUÉBEC 1986), ces facteurs sont :

- La quantité de fluorures ingérés
- La durée de l'ingestion
- La disponibilité biologique des fluorures ingérés
- L'espèce animale impliquée

- L'âge de la bête
- La composition de la diète
- Les fluctuations dans les niveaux d'ingestion des fluorures (intermittence)
- L'état général de santé de l'animal
- Les effets de synergie avec d'autres substances
- La réponse biologique individuelle
- Autres facteurs de stress

Les manifestations des effets chroniques chez le bétail sont la fluorose dentaire et l'ostéofluorose qui apparaissent généralement de façon progressive à des concentrations totales de fluorures, dans l'alimentation, de 20 à 30 mg·kg⁻¹ (Programme des Nations Unies pour l'environnement 1985). Le tableau 4 démontre la relation entre les concentrations de fluor total dans l'alimentation du bétail et les différents effets observés chez ces derniers. Le tableau 5 quant à lui présente les seuils de tolérance en fluorures dans le régime alimentaire des animaux domestiques. De même, de nombreuses études ont été effectuées sur les vertébrés terrestres, les insectes et les poissons, il est possible de visualiser un tableau synthèse des observations effectuées au cours de ces études à l'annexe A.

Tableau 4. Rapport entre la concentration des fluorures dans la nourriture des animaux et l'apparition de diverses altérations chez le bétail.^c

Altérations	Concentration de fluor total dans la nourriture (mg·kg ⁻¹)			
	20-30	30-40	40-50	> 50
Aspect moucheté des dents	oui	oui	oui	oui
Hypoplasie de l'émail	non	non	oui	oui
Légère hyperostose périostée macroscopique	non	oui	oui	oui
Hyperostose périostée macroscopique modérée	non	non	oui	oui
Incidence notable des cas de paralyse	non	non	non	oui
Baisse de la production laitière	non	non	non	oui
Concentration de fluorures osseuse égal à 5000 mg·kg ⁻¹ à 5 ans	non	non	non	oui
Concentrations de fluorures urinaires égal à 25 mg·l ⁻¹	non	non	oui	oui

^c Adapté de Programme des Nations Unies pour l'environnement 1985

Tableau 5. Seuil de tolérance en fluorures dans le régime alimentaire des animaux domestiques.^d

ANIMAUX	SEUIL (ppm F)
Veaux et génisses	40
Bovins adultes et vaches laitières	50
Bovins à l'engraissement	100
Agneaux de lait	150
Brebis reproductrices	60
Chevaux	60
Porcs à l'engraissement	150
Truies reproductrices	150
Poulets de rôtisserie	300
Poules pondeuses	400
Dindes	400

^dAdapté du Conseil Consultatif de l'environnement

Au Saguenay-Lac-St-Jean de 1970 à 1979, Alcan s'est servie d'une étude effectuée à la ferme expérimentale Mistook, située près de l'usine Alma, pour suivre l'évolution des impacts sur l'émission des fluorures sur les bovins (QUÉBEC 1986; Québec 1986). Au cours de cette période les teneurs en fluorures dans le squelette des bestiaux de la ferme furent mesurées. Les données recueillies pour les concentrations moyennes pour les vertèbres réduites en cendres sont reportées au tableau 6. Au cours de ces années d'études il est démontré que les rations alimentaires fournies au bétail possédaient une concentration de fluorures variant entre 35 et 53 ppm. Une bonne partie des jeunes animaux ont subi une fluorose dentaire sévère. De même, pour les années de 1977 à 1979, les quantités de fluorures dans le régime alimentaire furent moins importantes ce qui entraîna de surcroît une décroissance de la fluorose dentaire. Ainsi, le phénomène de bioaccumulation des fluorures entre les producteurs (fourrages 40 ppm F) et les consommateurs primaires (herbivores 5000 ppm F) (Suttie 1980). Par ailleurs, l'étude démontre que les effets sur les bovins sont présents entre 6 et 8 km de la source et qu'à partir de 25 km aucun effet n'est ressenti sur les troupeaux. De plus, avec l'installation de nouveaux épurateurs plus performants dans les salles de cuves, les émissions atmosphériques ont été considérablement réduites.

Tableau 6. Concentration en fluorures dans les os des troupeaux de la ferme Mistook.^c

ANNÉE	CONCENTRATION EN FLUORURES
	(ppm)
1970	4820
1971	5650
1972	4760
1973	6000
1974	5920
1975	4960
1976	4840
1977	3340
1978	3780
1979	3170

^cAdapté de Québec 1986.

1.2.3. Effets des fluorures sur la végétation :

Dans les années 1970, des études effectuées au Saguenay-Lac-St-Jean, plus précisément dans le secteur Arvida, ont démontrées la présence de concentrations suffisamment élevées de fluorures dans les fourrages pour altérer la santé des bovins et diminuer leur capacité de production laitière (OUELLET M. 1983). Par ailleurs, cette situation a été grandement améliorée par l'installation d'épurateurs aux salles de cuves. De plus, Alcan mesure fréquemment les concentrations en fluorures dans le fourrage afin de s'assurer du respect des normes existantes. L'évaluation des effets des fluorures d'origine industrielle sur la végétation est un phénomène important, car il a fait l'objet de quatre commissions d'enquête canadienne (SAURIOL 1984; QUÉBEC 1986). Il s'agit de Port Maitland, en Ontario (HALL 1968), de Long Harbour, Terre-Neuve (CPHA 1978), Kitimat en Colombie-Britannique (ALCAN SURVEILLANCE COMMITTEE 1979) et Massena à Saint-Régis située à la frontière du Québec de l'Ontario et de l'état de New-York (SELIKOFF 1983).

La teneur en fluorures chez la plante varie en fonction du moment de récolte, de la nature du sol, des conditions météorologiques, de l'état physiologique et l'âge de la plante et de même que selon la nature des émissions atmosphériques auxquelles les plantes sont soumises. Une variation est également observée entre les parties de la plante,

tige, feuille, graine (Programme des Nations Unies pour l'environnement 1985). En effet, la fixation des fluorures par les plantes s'effectue généralement au niveau des racines et des feuilles qui les captent respectivement dans le sol et dans l'air. Les fluorures sous formes particulaires solubles sont introduits en petite quantité par l'épiderme, la cuticule et les racines (QUÉBEC 1986). Les fluorures particulaires insolubles quant à eux n'ont pas d'effets importants, peu importe leurs concentrations, sur l'accumulation et sur les lésions végétales. Le bilan d'accumulation des fluorures démontrent que les fluorures sous formes gazeuses s'introduisent dans les tissus végétaux via les stomates et le site majoritaire d'accumulation se situe au niveau du feuillage (QUÉBEC 1986). Les racines contribuent faiblement à la quantité de fluorures dans les plantes, c'est-à-dire approximativement 5% de la concentration de fluor présente dans le sol (QUÉBEC 1986). La figure 3 présente quels sont les principaux facteurs qui déterminent l'action et le cheminement des fluorures dans une plante. Les fluorures peuvent perturber le métabolisme naturel de la plante par un ralentissement de la croissance, une diminution du rendement et même causer la mort de la plante. De plus, des études ont démontrées des différences significatives en terme de sensibilité aux fluorures atmosphériques en fonction de la nature de l'espèce végétale (Programme des Nations Unies pour l'environnement 1985). On considère les espèces végétales sensibles aux fluorures lorsqu'elles sont affectées par des concentrations de fluorures atmosphériques de l'ordre de $0,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. D'autres espèces végétales, comme les plantes céréalières, sont résistantes à des concentrations beaucoup plus élevées. Le B.E.S.T. (GOYER 1980) stipule que la tolérance au fluorure varie entre les espèces et les variétés en fonction des trois facteurs suivants :

- Le lieu des fluorures (interne/externe);
- Le degré d'échange entre l'intérieur et l'extérieur d'une feuille;
- Le transfert des fluorures vers les extrémités des feuilles et les parties périphériques.

Les plantes sensibles aux fluorures absorbent et transportent ces derniers plus rapidement que les plantes résistantes. Donc, on remarque plus facilement chez les

plantes sensibles des décolorations au niveau des feuilles et en périphérie. Le premier symptôme visible d'une sensibilité aux fluorures est la chlorose. C'est-à-dire le jaunissement de l'extrémité des feuilles vers la base de la plante. Le second symptôme est la nécrose. Celle-ci s'exprime par le flétrissement des feuilles et de la plante, un changement de couleur général de la plante, la chute de vieilles feuilles et la diminution du rendement de productivité de la plante. L'annexe B cite quelques espèces végétales sensibles aux fluorures.

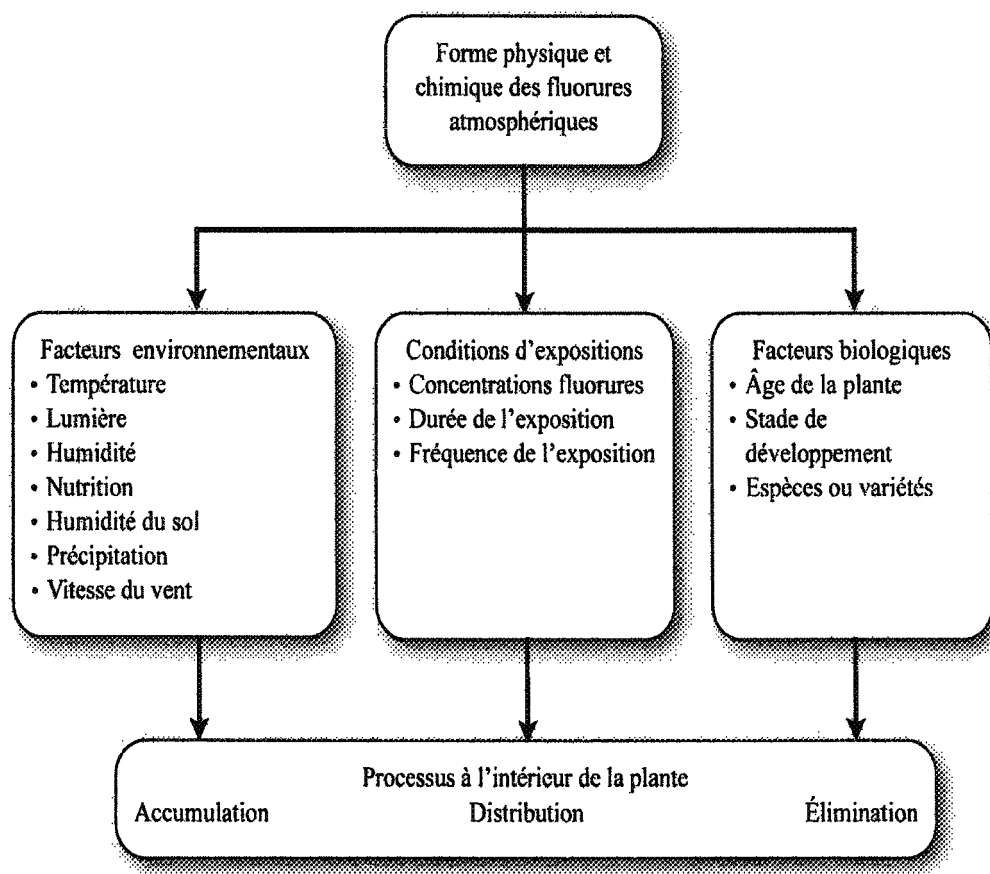


Figure 3. Facteurs déterminant l'action et le cheminement des fluorures dans une plante.³

Au Canada, l'ensemble des recherches statuent que la plupart des conifères sont sensibles aux fluorures atmosphériques tandis que les feuillus et les arbustes ont une résistance intermédiaire (SAURIOL 1984; QUÉBEC 1986). Également, les fleurs ornementales présentent des susceptibilités variables en fonction de l'espèce. De plus,

³ Adapté de QUÉBEC 1986.

une étude publiée par le conseil consultatif de l'environnement (QUÉBEC 1986), mentionne qu'une concentration de $0,25 \mu\text{g F}\cdot\text{m}^{-3}$ dans l'air ambiant serait non dommageable. Cette teneur dans l'air entraînerait une accumulation de 20 ppm en fluorures chez la plante ce qui est bien en dessous du seuil critique de 40 ppm pour la consommation animale.

Lors d'une enquête effectuée de 1976 à 1979 par l'*Alcan Surveillance Committee* (1979) pour l'aluminerie de Kitimat en Colombie-Britannique, le taux d'émissions de fluorures était de 5 kg par tonne d'aluminium produite (sous la norme établie). Sauf que de nombreux signes de fluorose étaient omniprésents dans la végétation située à 1,6 km au nord de l'usine. Ainsi, suite aux données recueillies, il a été démontré que le taux de fluorures dans la végétation (particulièrement chez la pruche) était élevé. Les lésions sont détectées et confirmées à partir de 1,6 km de la source d'émission et s'étendent jusqu'à 16 km de cette source (Québec 1986). Des quadrats permanents ont été mis en place afin de suivre l'évolution des émissions atmosphériques.

Depuis 1978, les concentrations de fluorures dans les fourrages ont considérablement diminuées pour atteindre la valeur cible de 40 ppm à Alma. Selon les données de la compagnie Alcan, les teneurs en fluorures dans le fourrage ne présenteraient aucun risque pour l'alimentation du bétail depuis 1981 (Québec 1986). Une autre étude sur les fluorures a été produite en 1978 pour mesurer l'ampleur géographique de la contamination de la région du Saguenay-Lac-St-Jean par les alumineries. L'étude de 344 échantillons de neige recueillis dans la région a permis de circonscrire une zone d'environ 3000 km^2 qui est directement influencée par les émissions atmosphériques en provenance des alumineries (OUELLET M. 1983). L'annexe C et D démontre la distribution et la répartition des concentrations de fluorures mesurées par cette étude. En 1984, année de pleine production de l'usine Grande-Baie, les prélèvements végétaux ont permis de mesurer la superficie pour laquelle le fourrage reçoit plus de $0,25 \mu\text{g F}\cdot\text{m}^{-3}$. Le territoire contaminé se situe en dessous de la zone tampon d'un rayon de 2 km préalablement fixée par les études d'impacts. La valeur de 35 ppm de fluorures dans le fourrage est assurée à partir de 1,4 km sous les vents

dominants de l'ouest et à moins d'un kilomètre dans les autres directions (Québec 1986). Depuis le milieu des années quatre-vingt, les impacts sur la végétation sont moins visibles mais le suivi est omniprésent et les recherches technologiques pour réduire les émissions atmosphériques sont toujours une priorité.

1.2.4. Effets des fluorures chez l'humain :

Puisque les fluorures sont omniprésents dans l'environnement humain, à des concentrations variables, on les retrouve également en concentration variable chez l'humain. Les fluorures pénètrent à l'intérieur de l'organisme par ingestion et par inhalation. Pour une exposition aigue, ils peuvent pénétrer par voie percutanée (Programme des Nations Unies pour l'environnement 1985). L'absorption débutée, ils sont transportés par le sang puis excrétés par les reins et fixés par les tissus calcifiés. La majorité des fluorures fixés sur le squelette et les dents ont une demi-vie de plusieurs années. La concentration en fluorures présentes dans ce type de tissus est dépendante de l'exposition et de l'âge de l'individu. Il n'y a pas d'accumulation significative dans les tissus mous. Les fluorures ingérés ou inhalés ne sont pas absorbés en totalité, une certaine proportion est excrétée par diverses voies métaboliques. L'excrétion rénale des fluorures s'effectue par filtration glomérulaire. Les fluorures peuvent également franchir la barrière placentaire pour se retrouver en faible concentration, dans la salive, la sueur et le lait maternel (Programme des Nations Unies pour l'environnement 1985). Ainsi, un article de Cerklewski (Cerklewski 1997) porte sur la biodisponibilité du fluor selon des aspects cliniques et nutritionnels. Le fluor ingéré provenant des aliments et de l'eau qui font partie de la diète alimentaire, est absorbé efficacement par l'estomac et le petit intestin sans régulation. Différents facteurs diététiques sont identifiés dans cette étude comme ayant un impact sur l'augmentation ou la diminution de l'absorption du fluor et de son utilisation. L'auteur stipule que près de la moitié de la concentration de fluor ingérée est rapidement utilisée pour la formation des os et des dents. Le reste est excrété dans l'urine et une faible quantité est également absorbée par les tissus mous comme le présente la figure 4.

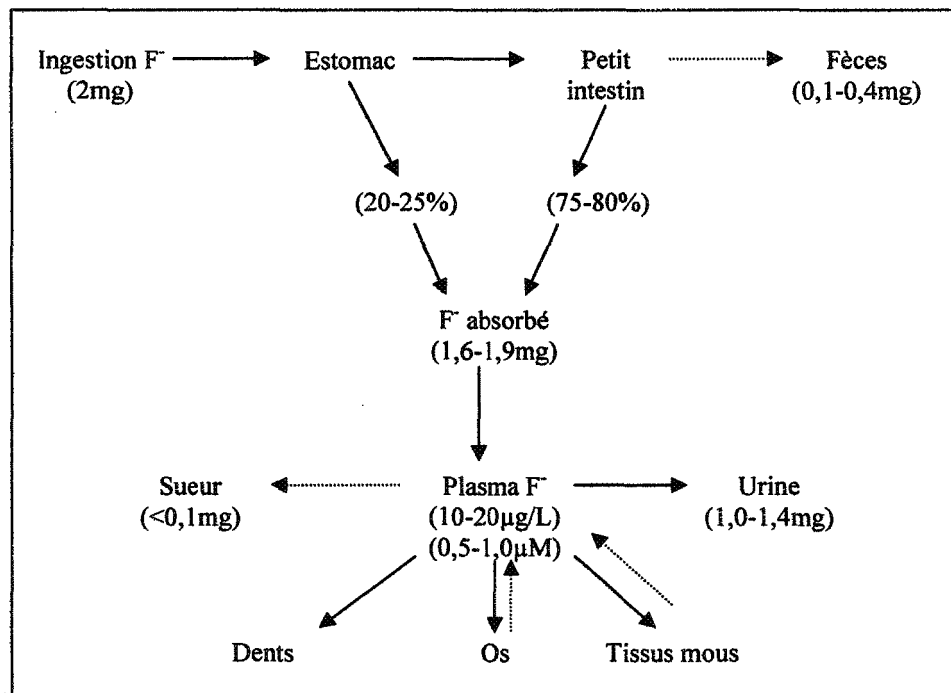


Figure 4. Absorption des fluorures ingérés par l'alimentation chez un adulte.⁴

L'article de Cerklewski traite également des fonctions biochimiques des fluorures. Les fluorures entrent dans les processus de minéralisation des tissus. En effet, un des sels cristallins majoritaires constituant les os et les dents est composé principalement de calcium et de phosphore sous la forme d'hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Le fluor peut s'introduire dans ce composé et former la fluorapatite ($\text{Ca}_{10}\text{F}_2(\text{PO}_4)_6$) à différents degrés de fluorisation. L'introduction du fluor fait en sorte de promouvoir la formation de cristaux d'apatite et par le fait même de diminuer la distorsion et la solubilité de ces cristaux. Ce qui est en soi un effet bénéfique pour les os et pour les dents puisque leur processus de minéralisation s'en voit accru. En ce qui concerne la fonction du fluor dans le contrôle des caries, il a été démontré dans cette publication que le rôle primaire des fluorures est d'inhiber la carie par une combinaison de processus de réduction de la déminéralisation et d'augmentation du taux de reminéralisation des dents. Il est mentionné par l'auteur que lorsque le fluor est disponible dans l'alimentation ou dans l'eau, il agit tout au long de la journée afin de réduire la quantité formée d'hydroxyapatite au détriment de la formation

⁴ Adapté de Cerklewski, 1997.

de fluorapatite qui solidifie la dent au lieu de l'affaiblir. La concentration maximale de fluor à ne pas dépasser, selon l'étude, est de 0,05mg/kg.

Cerklewski mentionne également que le fluor devient toxique lorsque les quantités ingérées excèdent les mécanismes homéostatiques du corps. Une intoxication chronique par le fluor se nomme la fluorose. Trois types de fluoroses distinctes peuvent survenir. Le premier type, la fluorose aiguë, est la plus rare mais la plus violente. Dans ce cas, la mort peut généralement survenir lorsqu'un adulte de poids moyen ingère 5 grammes et plus de fluorure de sodium (NaF). Des symptômes comme des nausées, des vomissements et des crampes abdominales précèdent généralement le coma qui lui peut entraîner la mort. Le second type de fluorose est celle qui touche les travailleurs où les gens exposés à des concentrations moyennes de fluor (20-80mg/jour) mais sur de longues périodes (10-20 ans). Les symptômes sont l'hyperminéralisation du squelette, l'exostose des os et la calcification des ligaments. Le troisième type de fluorose est la fluorose dentaire, celle-ci est la plus commune. Elle se manifeste majoritairement chez les enfants de moins de six ans qui ingèrent de 2 à 3 fois les quantités normales de fluor. On remarque les effets de ce type de fluorose sur les dents, car elle laisse des lignes blanches horizontales sur la surface des dents. Dans les cas les plus avancés, les lignes horizontales deviennent jaunâtre et même brunes accompagnées de l'hypoplasie de l'émail. Il s'agit d'impacts plus esthétiques que nuisibles pour la santé.

En 2001, une étude chinoise publiée dans la revue *The Science of the total environment* fait état des impacts sur la santé de la pollution par les fluorures en lien avec la combustion du charbon (Ando, Tadano et al. 2001). En effet, on retrouve également du fluor sous forme gazeuse ou particulaire via la combustion du charbon. Ces formes de fluorures sont facilement absorbées par les plantes exposées et par les voies respiratoires chez l'humain. Cette étude fait suite aux observations sur l'augmentation des quantités de fluorures présentes dans les milieux ruraux chinois. On démontre dans cet article les différences entre des milieux fortement exposés versus des milieux faiblement pollués par les fluorures. Le tableau 7 présente les concentrations mesurées par les auteurs. De plus, les auteurs des risques à la santé en fonction du milieu d'exposition. En effet, les auteurs

stipulent que les sujets qui résident dans les milieux à concentrations élevées en fluorures sont plus à risques de développer une fluorose dentaire ou du squelette que ceux vivant en milieux moins exposés.

Tableau 7. Concentration de fluorures en mg de F par jour par personne en fonction des principales sources de F et de la nature des sites.^f

Sites	Principales sources de fluorures				Fluorure total ingéré (mg/jour/pers.)
	Air (mg/jour/pers.)	Eau (mg/jour/pers.)	Cultures (mg/jour/pers.)	Légumes (mg/jour/pers.)	
Très pollué					
Moyenne	0,90	0,38	37,6	10,3	43,2
D.S.	0,15	0,16	43,0	9,9	43,2
Pollué					
Moyenne	0,55	0,34	2,05	13,1	14,4
D.S.	0,25	0,06	1,17	5,8	6,2
Non pollué					
Moyenne	0,06	1,14	0,75	0,15	2,99
D.S.	0,02	0,02	0,36	0,02	1,64

^f Adapté de Ando et al. 2001.

D.S.=Déviation standard

1.2.5. Détermination analytique des fluorures

La détermination analytique des fluorures varie en fonction du milieu (air, eau, sol ou végétation) et de l'état physique des composés fluorés. La collecte et la préparation des échantillons sont les étapes cruciales afin d'obtenir des échantillons représentatifs et d'éviter la contamination de ceux-ci ou encore une perte de fluorures après l'échantillonnage. Il faut considérer la détermination analytique des fluorures comme un processus en trois étapes. Premièrement, la collecte des échantillons. Deuxièmement, la préparation des échantillons. Troisièmement, le dosage des fluorures. Chacune de ces étapes est importante en soi mais il faut prendre en considération, que les erreurs produites lors de l'échantillonnage et de la manipulation des échantillons ont un plus grand impact que celles reliées au manque de précision et de fiabilité de la méthode analytique.

1.2.5.1. Échantillonnage des fluorures

Comme il a été mentionné précédemment, l'analyse des fluorures varie en fonction du milieu dans lequel on désire déterminer la teneur en fluorures. La collecte et la préparation des échantillons varient également en fonction du milieu d'analyse. Pour l'échantillonnage des fluorures atmosphériques, il faut considérer que les fluorures sont présents sous deux formes, c'est-à-dire gazeuses et particulaires. Donc, en fonction de ce que l'on désire analyser, il importe de considérer une méthode qui sépare les deux formes. Les fluorures particulaires sont recueillis sur des filtres traités à l'aide d'un acide et ils doivent subir une fusion alcaline avant d'être doser. Les fluorures gazeux sont quant à eux piégés de différentes façons; i) sur des tubes de carbonate de sodium, ii) dans des barboteurs contenant de l'eau ou des solutions d'hydroxyde de sodium ou de potassium, ou encore des solutions alcalines de carbonates. L'échantillonnage des fluorures dans les sols et les roches nécessite d'abord une homogénéisation de l'échantillon composite, car il contient divers matériaux organiques et d'autres ions qui seront éliminés afin d'isoler et solubiliser les composés fluorés. Pour l'échantillonnage des fluorures dans les lacs, les réservoirs et les cours d'eaux, l'échantillonnage doit se faire sur plusieurs stations et de façon répétée afin d'être représentatif. Il faut parfois procéder au préalable à une distillation acides afin d'éliminer les interférents et la formation d'ions complexes pour ensuite doser les fluorures. Pour les tissus animaux, la préparation des échantillons consiste en une minéralisation pour ensuite isoler les ions fluorures. En ce qui concerne l'échantillonnage de la végétation, il se doit d'être représentatif car la concentration en fluorures varie en fonction du moment, du sol, de l'espèce végétale, de facteurs environnementaux et des émissions anthropogéniques. Il faut également prendre en considération que les concentrations en fluorures à l'extérieur et à l'intérieur de la plante sont deux éléments distincts et que dépendamment de l'application des résultats de l'étude on doit ou non précéder au lavage des composés fluorés.

1.2.5.2. Dosage des fluorures

À la suite de l'échantillonnage des fluorures et de la préparation de ces derniers, vient l'étape du dosage des échantillons. Les principales méthodes développées à ce jour utilisent la colorimétrie, l'électrode spécifique ou la chromatographie. Selon les ressources matérielles, humaines et financières disponibles pour l'étude, chaque méthode possède ses avantages et ses inconvénients. Il faut aussi considérer le niveau de précision recherché lors de l'étude.

Le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ), la référence en matière d'analyse environnementale au niveau québécois, préconise deux méthodes analytiques pour le dosage des fluorures. La première méthode est une méthode chromatographique employée pour le dosage des fluorures dans les eaux souterraines, de surfaces et potables (CEAEQ, 2007). Le principe de la méthode consiste en l'injection d'un échantillon d'eau dans une colonne chromatographique. Ce dernier est entraîné par une solution de carbonates et de bicarbonates où il se produit un échange d'anions. Les anions présents dans l'échantillon d'eau se séparent en fonction de leur affinité relative avec le matériel de la colonne. Les anions sont identifiés selon leur temps de rétention dans la colonne tandis que leur concentration est déterminée par un détecteur conductivimétrique. La conductivité mesurée par le détecteur est proportionnelle à la concentration de chaque anion dans l'échantillon. La seconde méthode employée par le CEAEQ (CEAEQ, 2006) est une méthode colorimétrique permettant le dosage des fluorures dans les échantillons liquides, solides, végétales et de même que les concentrations d'acide fluorhydrique dans l'air. En fonction du paramètre analysé (fluorures totaux, disponibles, lixiviés, ou atmosphériques) la préparation initiale de l'échantillon diffère quelque peu. Toutefois, les fluorures contenus dans l'échantillon sont isolés des autres constituants par distillation acide. Par la suite, le distillat est mélangé à une solution d'alizarin et de lanthane afin de former un complexe de couleur bleu. L'absorbance de ce complexe, pour une raie d'absorption fixée à 620nm, est proportionnelle à la concentration de fluorures présents dans l'échantillon.

1.3 Objectifs

1.3.1 Objectif général :

- 1.3.1.1. Étudier les variations des concentrations des fluorures dans des parcelles d'essais.

1.3.2 Objectifs spécifiques :

- 1.3.2.1. Identifier les causes d'erreurs dues à l'échantillonnage.
- 1.3.2.2. Déterminer les causes potentielles d'erreurs dues à l'analyse.
- 1.3.2.3. Effectuer une analyse des fluorures à l'aide d'une autre méthode parallèlement à celle employée et comparer les résultats.
- 1.3.2.4. Étudier les différents facteurs qui influencent la concentration des fluorures des cultures et établir un lien avec les variations de concentration.