



Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : protection de la vie aquatique

FLUORURES INORGANIQUES

Le fluor (CAS n° 7782-41-4, masse atomique 18,998) est un élément omniprésent dans la lithosphère. Il appartient au groupe VII du tableau périodique des éléments et, dans des conditions normales, prend la forme d'un gaz âcre et piquant de couleur jaune-vert pâle.

La source naturelle la plus importante de fluorure inorganique dans l'environnement se retrouve dans le socle rocheux où les minéraux composés de fluorures sont lessivés par les eaux souterraines et, de là, entrent dans les eaux de surface et l'eau de mer. Dans la nature, le fluorure d'hydrogène (HF) (masse moléculaire 20,01 g·mol⁻¹, densité 0,991 g·L⁻¹) est la forme de fluor la plus réactive. D'autres fluorures inorganiques d'importance environnementale sont le fluorure de calcium (CaF₂) (fluorite, ou spath-fluor; masse moléculaire 78,08 g·mol⁻¹), le fluorure de sodium (NaF) (masse moléculaire 41,99 g·mol⁻¹) et l'hexafluorure de soufre (SF₆) (masse moléculaire 146,05 g·mol⁻¹).

Ces quatre fluorures inorganiques sont utilisés de façons variées au Canada. Le fluorure d'hydrogène est utilisé dans la production de cryolithe synthétique, de fluorure d'aluminium, d'alkylats pour l'essence automobile et de chlorofluorocarbones (CFC) (CIS, 1996). Le fluorure de calcium sert de flux pour la production d'acier, de verre et d'émail; de matière première pour la production d'acide fluorhydrique et de fluorure d'hydrogène anhydre (Neumüller, 1981); et d'électrolyte en fusion pour la séparation de l'oxygène et de l'alumine (Al₂O₃) dans la production d'aluminium. Le fluorure de sodium est utilisé dans la fluoration de l'eau potable; comme agent de préservation dans la production de colles, de verre et d'émail, et comme flux dans la production d'acier et d'aluminium (Neumüller, 1981). Le fluorure de sodium est aussi homologué au Canada pour la préservation du bois. L'hexafluorure de soufre est grandement utilisé comme isolant et interrupteur de courant dans les appareillages de commutation : disjoncteurs en puissance, canalisations de transport de gaz comprimé et composantes diverses des postes de transformation (James, 1992; Environnement Canada, 1993).

Les estimations des rejets annuels totaux de fluorures inorganiques provenant de sources anthropiques dans l'environnement canadien montrent un excès de 12 400 t·a⁻¹. Les rejets de fluorures inorganiques dans les

effluents représentent au moins 5500 t (44,7 %), tandis que plus de 5 200 t (42 %) sont évacués dans l'atmosphère (en majeure partie sous la forme HF). Les rejets de fluorures inorganiques dans le sol dépasseraient 1 650 t (13,3 %). Les principales sources connues des rejets de fluorures inorganiques dans l'environnement sont la fusion d'aluminium et la production d'engrais phosphatés. Ces deux sources principales, à elles seules, génèrent plus de 8 700 t (70 %) des rejets totaux de fluorures inorganiques (Gouvernement du Canada, 1993; P. Paine, 2000, Environnement Canada, com. pers.).

Les concentrations environnementales mesurées en eau douce varient selon les caractéristiques hydrogéologiques. Une grande partie du fluorure des eaux naturelles provient de l'altération superficielle des roches ignées alcalines et siliceuses et des roches sédimentaires (p. ex. schistes argileux) (Warrington, 1990). Au Canada, la concentration moyenne de fluorure inorganique en eau douce est de 0,05 mg F·L⁻¹ (0,01 à 11,0 mg F·L⁻¹, n = 51 299) (CGC, 1991; Parker, 1992). La concentration de fluorure inorganique des Grands Lacs varie entre 0,05 et 0,14 mg F·L⁻¹ (Warrington, 1990). La concentration de fluorure inorganique est plus élevée en eau de mer qu'en eau douce, avec un niveau moyen de 1,3 mg F·L⁻¹ (Dobbs, 1974). La concentration de fluorure inorganique en eau souterraine varie considérablement selon les caractéristiques hydrogéologiques du socle rocheux sous-jacent. Au Canada, les concentrations de fluorure en eau souterraine varient de 0,02 à 1,2 mg F·L⁻¹, et elles peuvent atteindre des niveaux aussi élevés que 15 mg F·L⁻¹ (Lalonde, 1976; Warrington, 1990; Boyle et Chagnon, 1995).

Tableau 1. Recommandations pour la qualité des eaux établies pour les fluorures inorganiques aux fins de la protection de la vie aquatique (Environnement Canada, 2001).

Vie aquatique	Recommandation (mg·L ⁻¹)
Dulcicole	0,12*
Marine	Néant†

* Recommandation provisoire.

† Aucune recommandation n'a été établie.

Les fluorures inorganiques restent dissous dans une eau acide, de faible dureté et renfermant de la matière échangeuse d'ions (p. ex. bentonites et acide humique) et d'ions calcium ou aluminium (Coker et Shilts, 1979; Pickering *et al.*, 1988; Sahu et Karim, 1989). Le fluorure est nécessaire à la mobilisation de l'aluminium dans des complexes solubles, et il est presque entièrement conjugué à l'aluminium en eau acide (pH 2 à 5) (Skjelkvåle, 1994; Radic et Bralic, 1995).

Le fluorure inorganique absorbé par les plantes aquatiques s'accumule dans les cellules et les parois cellulaires, causant chlorose, nécrose périphérique ainsi que déformation et malformation des feuilles (OMS, 1984). Les animaux absorbent les fluorures inorganiques par la nourriture et l'eau. Environ 99 % de la charge corporelle du fluorure se retrouve dans les os et les dents, se substituant aux groupes hydroxydes de l'apatite osseuse $[Ca_5(OH,F)(PO_4)_3]$ (OMS, 1997). Le fluorure peut aussi s'accumuler dans les tissus mous (Neuhold et Sigler, 1960; Wright et Davison, 1975; Wright, 1977). L'accumulation de fluorures inorganiques dans le biote aquatique est principalement déterminée par la voie d'exposition, les niveaux de fluorures inorganiques biodisponibles et la cinétique des apports/excrétions. Rien ne prouve que les fluorures inorganiques s'accumulent dans les organismes vivants par la chaîne alimentaire aquatique; cependant, les fluorures inorganiques s'accumulent à des niveaux potentiellement toxiques dans les vaches laitières nourries avec des suppléments alimentaires de poudre d'os.

Élaboration des recommandations pour la qualité de l'eau

La recommandation canadienne provisoire pour la qualité des eaux établie pour les fluorures inorganiques aux fins de la protection de la vie dulcicole a été élaborée selon le protocole du CCME (CCME, 1991). Par manque de données, aucune recommandation n'a été établie pour les fluorures inorganiques en milieu marin (Environnement Canada, 2001).

Vie dulcicole

Les études menées sur les poissons dulcicoles ont surtout porté sur la survie des truites arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) et des truites brunes (*Salmo trutta*). Pour ces espèces, les études de toxicité aiguë (72 à 192 h) ont donné des CL_{50} variant entre 20 et 223 $mg F \cdot L^{-1}$ (Wright, 1977; Camargo, 1991). Des études à plus long terme (10 à 21 j) montrent que les truites arc-en-ciel juvéniles

présentent des CL_{50} variant entre 2,3 et 7,3 $mg F \cdot L^{-1}$, et que les alevins de truites brunes présentent des CL_{50} variant entre 75 et 91 $mg F \cdot L^{-1}$ (Angelovic *et al.*, 1961; Neuhold et Sigler, 1960). Pimentel et Bulkley (1983) ont obtenu une $CL_{50-96 h}$ de 51,0 $mg F \cdot L^{-1}$ à 17 $mg CaCO_3 \cdot L^{-1}$ pour des truites arc-en-ciel d'une longueur moyenne de 58 mm. Ces auteurs ont établi une relation linéaire entre la toxicité et la dureté de l'eau.

Des études sur le terrain et en laboratoire démontrent les effets sublétaux des fluorures. Les comportements migratoires des saumons chinook (*O. tshawytscha*), keta (*O. keta*) et coho (*O. kisutch*) ont été perturbés à cause de l'exposition des poissons à des concentrations de fluorures de 0,5 $mg F \cdot L^{-1}$, avant et pendant la migration (Damkaer et Dey, 1989). Les auteurs suggèrent un seuil de sensibilité aux fluorures de 0,2 $mg F \cdot L^{-1}$ pour ces espèces. La concentration d'aluminium de la rivière a pu être un facteur de confusion dans la partie de cette étude effectuée sur le terrain.

Chez les invertébrés, les néonates de *Daphnia magna* exposés à des concentrations de fluorure de 34 $mg F \cdot L^{-1}$ à partir du 12^e jour d'un test d'exposition de 21 jours ont eu une reproduction anormale et un taux d'éclosion réduit (Fieser *et al.*, 1986). Par contre, Dave (1984) a estimé que le NSEO de 21 jours pour la croissance et la reproduction chez le *D. magna* est d'un ordre de grandeur plus faible, entre 3,7 et 7,4 $mg F \cdot L^{-1}$ dans l'eau dure reconstituée (250 $mg CaCO_3 \cdot L^{-1}$); cependant, il n'y a pas eu de relation dose-effet concluante. Sanders et Cope (1966) ont fait des recherches sur la survie de *D. pulex* et *Simocephalus serrulatus*. Les $CE_{50-48 h}$ pour l'immobilisation de *D. pulex* et *S. serrulatus* étaient de 2,71 et de 5,43 $mg F \cdot L^{-1}$, respectivement. La toxicité à l'aluminium a pu être un facteur de confusion étant donné l'utilisation du cryolithe (Na_3AlF_6) pour ce test. L'exposition des sphaeries longues (*Musculium transversum*) à 2,8 $mg F \cdot L^{-1}$ pendant des bio-essais de 8 semaines a provoqué une mortalité de 60 %, au lieu de 25 % parmi des populations contrôlées (Sparks *et al.*, 1983).

Une série de tests statiques aigus a été effectuée sur huit espèces de trichoptères «porte-bois» par, entre autres, Camargo (1996), Camargo *et al.* (1992) et Camargo et Tarazona (1991). L'espèce la plus sensible était *Hydropsyche bronta*, avec des $CL_{50-48 h}$, $-96 h$ et $-144 h$ de 52,6, 17,0 et 11,5 $mg F \cdot L^{-1}$, respectivement (Camargo *et al.*, 1992). Camargo (1996) a réévalué quelques données et a observé une $CL_{50-96 h}$ légèrement plus faible : 15,8 $mg F \cdot L^{-1}$. Les effets sublétaux ont aussi été testés sur cinq des huit espèces. Les $CE_{50-96 h}$ de la migration nette des larves variaient entre 22,95 $mg F \cdot L^{-1}$ (*H. bulbifera*) et

43,09 mg F·L⁻¹ (*H. lobata*); *H. bronta* n'a pas été testé (Camargo et Tarazona, 1990; Camargo et LaPoint, 1995). Les conditions de qualité des eaux étaient similaires pour tous les tests (p. ex. la dureté de l'eau variait entre 12 et 40 mg CaCO₃·L⁻¹)

La majorité des espèces végétales était moins sensible que les poissons et les invertébrés, à une exception près. L'algue verte *Chlorella pyrenoidosa* présentait une inhibition de la croissance de 37 % après une exposition de 48 h à des concentrations de fluorures aussi faibles que 2,0 mg F·L⁻¹ (Smith et Woodson, 1965).

La recommandation provisoire pour l'ensemble des fluorures inorganiques est de 0,12 mg F·L⁻¹. Cette recommandation a été élaborée à partir du concentration minimal produisant un effet observé, soit un CL₅₀-144 h de 11,5 mg F·L⁻¹ pour le trichoptère *Hydropsyche bronta* (Camargo *et al.*, 1992; Camargo, 1996). Le composé de fluorure utilisé était le fluorure de sodium. Les tests ont été effectués deux fois avec un contrôle et cinq concentrations de fluorure différentes. Les concentrations de fluorure et les paramètres physico-chimiques ont été mesurés tout au long de l'expérience. Les conditions pour la qualité des eaux (température de 18 °C; pH de 7,8 et 9,5 mg·L⁻¹ pour l'oxygène dissous; dureté de l'eau de 40,2 mg CaCO₃·L⁻¹) conviennent à *H. bronta* et sont applicables aux eaux douces canadiennes. De plus, on retrouve des *H. bronta* au Canada. Puisque le CMEQ de 11,5 mg F·L⁻¹ est aigu et léthal, un facteur de sécurité de 0,01 a été appliqué.

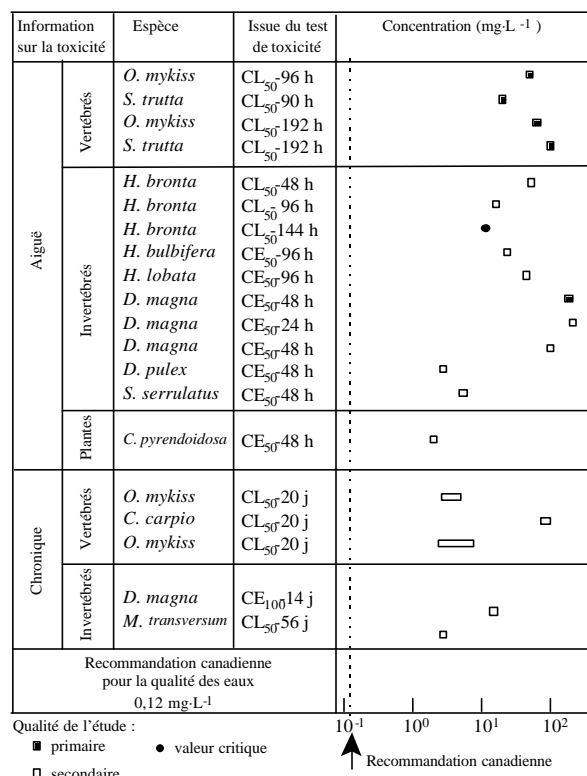


Figure 1. Données choisies sur la toxicité des fluorures inorganiques pour les organismes d'eau douce.

Plusieurs études ont montré que la toxicité des fluorures inorganiques est corrélée négativement avec la dureté de l'eau et corrélée positivement avec la température ambiante (Angelovic *et al.*, 1961; Pimentel et Bulkley, 1983; Smith *et al.*, 1985; Fieser *et al.*, 1986); cependant, trop peu de données sont disponibles pour élaborer une corrélation quantitative ou un tableau de directives. Des expériences multifonctionnelles avec des combinaisons variées de paramètres (p. ex. dureté de l'eau et température) sont nécessaires pour établir des recommandations canadiennes pour la qualité de l'eau basées sur ces paramètres. Néanmoins, il est prévu que les facteurs de dureté de l'eau et de température, la présence de cations calcium, magnésium (Pimentel et Bulkley, 1983; Smith *et al.*, 1985) et, potentiellement, sélénium (Pang *et al.*, 1996) ou d'anions chlorure (Neuhold et Sigler, 1962) réduiront la toxicité des fluorures inorganiques à un endroit donné.

D'un autre côté, la toxicité du fluorure pour les plantes aquatiques (Husaini *et al.*, 1996; Rai *et al.*, 1998) et, potentiellement, pour les animaux aquatiques est augmentée par la présence de métaux, surtout l'aluminium. Les fluorures inorganiques restent dissous en eau acide, de faible dureté et contenant de la matière échangeuse d'ions (p. ex. bentonites et acide humique) et d'ions calcium ou

aluminium (Coker et Shilts, 1979; Pickering *et al.*, 1988; Sahu et Karim, 1989). Le fluorure est important pour la mobilisation de l'aluminium dans des complexes solubles. À un pH inférieur ou égal à 5, il est presque entièrement complexé avec l'aluminium (Skjelkvåle, 1994; Radic et Bralic, 1995). Il faut donc utiliser judicieusement les recommandations pour chaque site. Pour plus de renseignements sur la toxicité de l'aluminium, consulter les Recommandations canadiennes pour la qualité de l'eau en vue de la protection de la vie aquatique pour l'aluminium.

Enfin, la migration des poissons anadromes devrait être prise en compte dans l'élaboration des objectifs pour chaque site, si nécessaire. Les espèces de poissons anadromes semblent plus sensibles aux fluorures inorganiques en eau douce (effets observés à des concentrations aussi faibles que 0,5 mg F·L⁻¹) qu'en eau marine, où la concentration naturelle de fluorures inorganiques est, en moyenne, de 1,3 mg F·L⁻¹ (Damkaer et Dey, 1989; Dobbs, 1974).

Références

Angelovic, J.W., W.F. Sigler, et J.M. Neuhold. 1961. The effects of temperature on the incidence of fluorosis in rainbow trout. *J. Water Pollut. Control Fed.* 33:371-381.

Boyle, D.R., et M. Chagnon. 1995. An incidence of skeletal fluorosis associated with groundwaters of the maritime carboniferous basin, Gaspé region, Quebec, Canada. *Environ. Geochem. Health* 17(1):5-12.

Camargo, J.A. 1991. Ecotoxicological analysis of the influence of an industrial effluent on fish populations in a regulated stream. *Aquacult. Fish. Manage.* 22:509-518.

———. 1996. Estimating safe concentrations of fluoride for three species of nearctic freshwater invertebrates: Multifactor probit analysis. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 56:643-648.

Camargo, J.A., et T.W. La Point. 1995. Fluoride toxicity to aquatic life: A proposal of safe concentrations for five species of paleartic freshwater invertebrates. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 29:159-163.

Camargo, J.A., et J.V. Tarazona. 1990. Acute toxicity to freshwater benthic macroinvertebrates of fluoride ion (F⁻) in soft water. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 45:883-887.

———. 1991. Short-term toxicity of fluoride ion (F⁻) in soft water to rainbow and brown trout. *Chemosphere* 22:605-611.

Camargo, J.A., J.V. Ward, et K.L. Martin. 1992. The relative sensitivity of competing hydropsychid species to fluoride toxicity in the Cache la Poudre River (Colorado). *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 22:107-113.

CCME (Conseil canadien des ministres de l'environnement). 1991. Annexe IX—Protocole pour l'élaboration de recommandations pour la qualité des eaux en vue de la protection de la vie aquatique (avril 1991). Dans *Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux*, Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement.

1987. Préparé par le Groupe de travail pour les recommandations sur la qualité des eaux. [Mis à jour et réimprimé avec de légères modifications dans les *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, chapitre 4, Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1999, Winnipeg.]

CGC (Commission géologique du Canada). 1991. National geochemical reconnaissance survey database for fluoride (1973-1991). Commission géologique du Canada.

CIS (Camford Information Services). 1996. CPI Product Profiles: Trichloroethylene. CIS, Don Mills, ON.

Coker, W.B., et W.W. Shilts. 1979. Lacustrine geochemistry around the north shore of Lake Superior: Implications for evaluation of the effects of acid precipitation. *Current Research Part C, Geological Survey of Canada. Paper* 79-1C.

Damkaer, D.M. et D.B. Dey. 1989. Evidence for fluoride effects on salmon passage at John Day Dam, Columbia River, 1982-1986. *N. Am. J. Fish. Manage.* 9(2):154-162.

Dave, G. 1984. Effects of fluoride on growth, reproduction, and survival in *Daphnia magna*. *Comp. Biochem. Physiol.* 78:425-431.

Dobbs, G.G. 1974. Fluoride and the environment. *Fluoride* 7:123-135.

Environnement Canada. 1993. Inorganic fluoride report. Results of CEPA Section 16(1). Avis aux industries donné par la Direction de l'évaluation des produits chimiques commerciaux et la Direction de la santé des écosystèmes, Environnement Canada. Environnement Canada, Direction de la santé des écosystèmes, Ottawa.

———. 2001. *Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux : fluorures inorganiques*. Document justificatif. Environnement Canada, Direction de la qualité de l'environnement, Ottawa. Document préliminaire non publié.

Fieser, A.H., J.L. Sykora, M.S. Kostalos, Y.C. Wu, et D.W. Weyel. 1986. Effect of fluoride on survival and reproduction of *Daphnia magna*. *J. Water Pollut. Control Fed.* 58:82-86.

Gouvernement du Canada. 1993. Fluorures inorganiques. Loi canadienne sur la protection de l'environnement. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation. Environnement Canada et Santé Canada, Ottawa.

Husaini, Y., L.C. Rai, et N. Mullick. 1996. Impact of aluminium, fluoride and fluoroaluminate complex on ATPase activity of *Nostock linckia* and *Chlorella vulgaris*. *BioMetals* 9:277-283.

James, D.R. 1992. Investigation of SF6 production and mitigation in compressed SF6-insulated power system. Cooperative Research and Development Agreement. Technical Note 1. National Institute of Standards and Technology, Oak Ridge National Laboratory, Ontario Hydro. CEPA Project 247 T 43, December 1992.

Lalonde, J.P. 1976. Fluorine—An indicator of mineral deposits. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, May 1976, pp. 110-122.

Neuhold, J.M., et W.F. Sigler. 1960. Effects of sodium fluoride on carp and rainbow trout. *Trans. Am. Fish. Soc.* 89:358-370.

———. 1962. Chlorides affect the toxicity of fluorides to rainbow trout. *Science* 135:732-733.

Neumüller, O.-A. 1981. *Römpps Chemie Lexikon*. 8th ed., vol. 2. Franck'sche Verlagshandlung, Stuttgart, Germany.

Pang, Y.X., Y.Q. Guo, P. Zhu, K.W. Fu, Y.F. Sun, et R.Q. Tang. 1996. The effects of fluoride, alone and in combination with selenium, on the morphology and histochemistry of skeletal muscle. *Fluoride* 29(2):59-62.

Parker, W.R. 1992. Fate and effects of fluoride in aquatic ecosystems: A case study of a Nova Scotia tin mine. Masters thesis. Dalhousie University, Halifax, N.S.

Pickering, W.F., J. Slavek, et P. Waller. 1988. The effect of ion exchange on the solubility of fluoride compounds. *Water Air Soil Pollut.* 39(3-4):323-336.

Pimentel, R., et R.V. Bulkley. 1983. Influence of water hardness on fluoride toxicity to rainbow trout. *Environ. Toxicol. Chem.* 2:381-386.

Radic, N., and M. Bralic. 1995. Aluminium fluoride complexation and its ecological importance in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* 172(1994):237-243.

Rai, L.C., Y. Husaini, et N. Mallick. 1998. pH altered interaction of aluminium and fluoride on nutrient uptake, photosynthesis and other variables of *Chlorella vulgaris*. *Aquat. Toxicol.* 42 (1998):67-84.

Sahu, N.K., et M.A. Karim. 1989. Fluoride incidence in natural waters in Amreli district Gujarat. *J. Geol. Soc. India* 33(5):450-456.

Sanders, H.O., et O.B. Cope. 1966. Toxicities of several pesticides to two species of cladocerans. *Trans Am. Fish. Soc.* 95:165-169.

Skjelkvåle, B.L. 1994. Factors influencing fluoride concentrations in Norwegian lakes. *Water Air Soil Pollut.* 77(1-2):151-167.

- Smith, A.O., et B.R. Woodson. 1965. The effects of fluoride on the growth of *Chlorella pyrenoidosa*. *Va. J. Sci.* 16:1-8.
- Smith, L.R., T.M. Hailstone, N.C. Bay, R.M. Block, et A.B. De Leon. 1985. Studies on the acute toxicity of fluoride ion to stickleback, fathead minnow, and rainbow trout. *Chemosphere* 14:1383-1389.
- Sparks, R.E., M.J. Sandusky, et A.A. Paparo. 1983. Identification of the water quality factors which prevent fingernail clams from recolonizing the Illinois River Phase III. Report No. 179. Water Resources Center, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL.
- Warrington, P.D. 1990. Ambient water quality criteria for fluoride. Technical Appendix. British Columbia Ministry of the Environment, Victoria, B.C.
- Organisation mondiale de la santé (OMS). 1984. Fluorine and fluorides. Environmental Health Criteria. No.36. OMS, Genève.
- . 1997. Environmental health criteria for fluorides and fluorosis. 2nd ed. Internal Technical Report. International Program on Safety, OMS, Genève.
- Wright, D.A. 1977. Toxicity of fluoride to brown trout fry (*Salmo trutta*). *Environ. Pollut.* 12:57-62.
- Wright, D.A., et A.W. Davison. 1975. The accumulation of fluoride by marine and intertidal animals. *Environ. Pollut.* 8:1-13.

Comment citer ce document :

Conseil canadien des ministres de l'environnement. 2002. Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux en vue de la protection de la vie aquatique : fluorures inorganiques. Dans *Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement*, 1999, Conseil canadien des ministres de l'environnement, 1999, Winnipeg.

Pour les questions de nature scientifique, veuillez communiquer avec :

Environnement Canada
Bureau national des recommandations et des normes
351, boul. St-Joseph
Hull (Québec) K1A 0H3
Téléphone : (819) 953-1550
Télécopieur : (819) 953-0461
Courrier électronique : ceqg-rcqe@ec.gc.ca
Adresse Internet : <http://www.ec.gc.ca>

© Conseil canadien des ministres de l'environnement, 2002
Extrait de la publication n° 1300; ISBN 1-896997-36-8

Pour obtenir d'autres exemplaires de ce document, veuillez communiquer avec :

Documents du CCME
Sans frais : 1 800 805-3025
www.ccme.ca

Also available in English.