Document généré le 23 nov. 2024 07:55

**Revue des sciences de l'eau**
**Journal of Water Science**

# Toxicité de l'ion fluorure envers les organismes d'eau douce et effets de la dureté - revue et nouvelle analyse de données existantes

# Fluoride toxicity towards freshwater organisms and hardness effects - review and reanalysis of existing data

A. Giguère et P. G.C. Campbell

Volume 17, numéro 3, 2004

URI : https://id.erudit.org/iderudit/705539ar
DOI : https://doi.org/10.7202/705539ar

Aller au sommaire du numéro

Éditeur(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (imprimé)
1718-8598 (numérique)

Découvrir la revue

Citer cet article

Giguère, A. & Campbell, P. G. (2004). Toxicité de l'ion fluorure envers les organismes d'eau douce et effets de la dureté - revue et nouvelle analyse de données existantes. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *17*(3), 373–394. https://doi.org/10.7202/705539ar

Résumé de l'article

Les plus importantes sources anthropiques de fluorures dans les systèmes d'eau douce comprennent les eaux usées municipales, les industries productrices de fertilisants et les alumineries. Plusieurs études montrent que la toxicité des fluorures est réduite lorsque le test toxicologique est réalisé en eau dure plutôt qu'en eau douce. Trois mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer une telle tendance : (I) influence des ions de dureté ($Ca^{2+}$ ; $Mg^{2+}$) sur les organismes tests (soit au niveau de la barrière biologique séparant l'organisme de son milieu, soit au niveau de leur métabolisme interne); (II) complexation entre le fluorure et les ions de dureté dans le milieu d'exposition, menant à une réduction de la concentration en fluorure libre (F-); (III) précipitation de fluorite ($CaF_2$) dans les milieux d'exposition, menant à une réduction de la concentration effective en fluorures. Pour identifier le ou les mécanisme(s) responsables de l'effet protecteur de la dureté, nous avons réalisé une revue de la littérature existante sur les poissons, les invertébrés et les insectes aquatiques d'eau douce. Parmi ces études, les plus complètes ont été sélectionnées et la spéciation des fluorures modélisée pour chaque cas. Les modélisations réalisées indiquent que la spéciation physique du fluorure (distinction entre les espèces dissoutes et particulaires) a beaucoup plus d'importance que sa spéciation chimique en solution dans les systèmes étudiés.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 2004

Ce document est protégé par la loi sur le droit d'auteur. L'utilisation des services d'Érudit (y compris la reproduction) est assujettie à sa politique d'utilisation que vous pouvez consulter en ligne.

https://apropos.erudit.org/fr/usagers/politique-dutilisation/

Cet article est diffusé et préservé par Érudit.

Érudit est un consortium interuniversitaire sans but lucratif composé de l'Université de Montréal, l'Université Laval et l'Université du Québec à Montréal. Il a pour mission la promotion et la valorisation de la recherche.

https://www.erudit.org/fr/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, Rev. Sci. Eau 17/3(2004) 373-393

# Toxicité de l'ion fluorure envers les organismes d'eau douce et effets de la dureté – revue et nouvelle analyse de données existantes

# Fluoride toxicity towards freshwater organisms and hardness effects – review and reanalysis of existing data

A. GIGUÈRE[1], P.G.C. CAMPBELL*

Reçu le 18 octobre 2002, accepté le 4 novembre 2003**.


## SUMMARY

**Important anthropogenic sources of fluoride to the aquatic environment include municipal waste waters and effluents from fertilizer producing plants and aluminum refineries. Many studies have demonstrated that fluoride toxicity to aquatic organisms is reduced when the toxicological test is performed in hard water rather than soft water. In principle at least three mechanisms could explain this trend: (I) a direct beneficial influence of the hardness cations ($Ca^{2+}$; $Mg^{2+}$) on the test organism (either externally, at an epithelial membrane, or internally); (II) complexation between fluoride and the hardness cations, leading to a reduction in free the fluoride concentration ($F^-$) in the exposure media; (III) fluorite precipitation ($CaF_2$) in the exposure media, leading to a reduction in the effective fluoride concentration. The present literature review was designed to identify which of these mechanisms might be responsible for the apparent protective effect of hardness on fluoride toxicity.**

**An inventory of the existing literature on the toxicity of fluoride to freshwater fish, invertebrates and aquatic insects was prepared. The most complete studies were selected and the chemical data needed to model cation and anion speciation in the exposure media were extracted from the papers. Speciation at equilibrium was then modelled using as input data the total concentrations of the key constituents (calcium, magnesium, fluoride and chloride), together with the temperature and the pH.**

**The initial speciation calculations revealed a particularity of the chemical systems studied: frequently precipitation of fluorite ($CaF_2$) was predicted by the speciation model (MINEQL+), but the article from which the data had been extracted did not mention the appearance of a precipitate. Fluorite solubility, at a pH of 7 and at an ionic strength of 2.7 mM, is approximately**


1 INRS-ETE, Université du Québec, 2800 Einstein, C.P. 7500, Sainte-Foy, QC, Canada G1V 4C7.

* Correspondance : Téléphone : 418.654.2538 ; télécopie : 418.654.2600 ; e-mail: peter_campbell@inrs-ete.uquebec.ca

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 2005.

17 mg $CaF_2$/L (0.22 mM). When high fluoride concentrations are used in hard water, both fluoride and calcium concentrations are predicted to decrease markedly as a result of fluorite precipitation. This analysis of the published results thus suggests that the reported lower toxicity of fluoride in hard waters is likely due to the chemical precipitation of $CaF_2$ and $MgF_2$, resulting in a decrease in the effective fluoride concentration to which the test organisms are exposed. In other words, changes in the physical speciation of fluoride (i.e., its distribution among dissolved and particulate species) are much more important than changes in its chemical speciation in solution.

Given the low solubility of fluoride in hard waters, it would seem difficult if not impossible to carry out fluoride toxicity tests in hard water. However, in a few fluoride toxicity studies the researchers checked for precipitation by monitoring fluoride and calcium concentrations throughout the toxicity test. In some of these cases, even though speciation calculations predicted fluorite formation at the exposure concentrations used, the authors did not detect any precipitation; these systems were thus apparently in a metastable, over-saturated state, where the kinetics of precipitation were slow relative to the duration of the toxicity test. The chemical equilibrium software was used to simulate fluoride speciation in these systems, by allowing the over-saturated solid phases to remain in solution. In particular, we looked for evidence that under such circumstances the hardness cations exerted a beneficial effect. However, no clear picture emerged from this second analysis: two of the studies designed particularly to test the effect of calcium on fluoride toxicity showed a protective effect, whereas one study indicated the opposite effect, i.e. an increase in fluoride toxicity as the calcium concentration was raised. All fish studies for which calcium concentrations were available (N=20 studies; 58 toxicity tests) were pooled and tested for a possible calcium effect on fluoride toxicity. No relationship was observed between fluoride ion toxicity ($LC_{50}$, expressed as calculated free [$F^-$]) and calculated dissolved calcium concentrations for these pooled data (figure 2). Fluorite solubility was the most important factor influencing the data point distribution in the relationship. The same exercise was performed for all the invertebrate studies (N=11 studies; 22 toxicity tests) but again no relationship was found (figure 3).

Several factors other than hardness affect fluoride toxicity to aquatic organisms. Fluoride toxicity to fish increased with exposure duration up to 200 h, where it reached a threshold $LC_{50}$ level around 100 mg/L (5.3 mM) expressed as free fluoride (figure 4). Fish life stage (figure 5), the temperature of the exposure media (figure 6) and the chloride concentration also affected fluoride toxicity in fish. For invertebrates, fluoride toxicity increased with exposure duration but to a lesser extent than for fish.

In summary, water hardness clearly reduces fluoride toxicity to aquatic organisms by limiting the equilibrium solubility of the fluoride ion. However, in those cases where the precipitation of $CaF_2$(s) and $MgF_2$(s) is slow, and where the hardness cations and fluoride co-exist in the dissolved state in the exposure medium, the experimental evidence for a protective effect of hardness on fluoride toxicity is equivocal. To answer the question, new experiments should be performed under conditions that take into account the behaviour of calcium and fluoride in the natural environment. Metastable environments where fluoride concentrations exceed the solubility limit imposed by $CaF_2$ or $MgF_2$ could be reproduced in laboratory toxicity tests by using continuous flow systems. For tests below the solubility limit, toxicity tests with varying levels of Ca or Mg could be designed to stay within the solubility range of $CaF_2$ or $MgF_2$. In both cases, dissolved calcium, magnesium and fluoride concentrations should be monitored throughout the toxicity tests.

**Key words:** *fish, invertebrates, hardness, fluoride, speciation, toxicity.*

## RÉSUMÉ

**Les plus importantes sources anthropiques de fluorures dans les systèmes d'eau douce comprennent les eaux usées municipales, les industries productrices de fertilisants et les alumineries. Plusieurs études montrent que la toxicité des fluorures est réduite lorsque le test toxicologique est réalisé en eau dure plutôt qu'en eau douce. Trois mécanismes peuvent être invoqués pour expliquer une telle tendance : (I) influence des ions de dureté ($Ca^{2+}$; $Mg^{2+}$) sur les organismes tests (soit au niveau de la barrière biologique séparant l'organisme de son milieu, soit au niveau de leur métabolisme interne); (II) complexation entre le fluorure et les ions de dureté dans le milieu d'exposition, menant à une réduction de la concentration en fluorure libre ($F^-$); (III) précipitation de fluorite ($CaF_2$) dans les milieux d'exposition, menant à une réduction de la concentration effective en fluorures. Pour identifier le ou les mécanisme(s) responsables de l'effet protecteur de la dureté, nous avons réalisé une revue de la littérature existante sur les poissons, les invertébrés et les insectes aquatiques d'eau douce. Parmi ces études, les plus complètes ont été sélectionnées et la spéciation des fluorures modélisée pour chaque cas. Les modélisations réalisées indiquent que la spéciation physique du fluorure (distinction entre les espèces dissoutes et particulaires) a beaucoup plus d'importance que sa spéciation chimique en solution dans les systèmes étudiés.**


**Mots clés :** *poisson, invertébrés, dureté, fluorure, spéciation, toxicité.*

## 1 – INTRODUCTION

Les sources anthropiques de fluorures inorganiques dans l'environnement comprennent la production de fertilisants phosphatés, la fabrication de l'aluminium, la production d'acier, la fabrication de verre et d'émail, la fabrication de briques et de céramiques, la production de colle et d'adhésifs, la production de certains pesticides et la fluoruration de l'eau potable (EC-HC, 1993). En Irlande, les standards de qualité pour l'eau douce sont de 0,5 mg F/L (GI, 2002). En France, l'Agence de l'eau Adour-Garonne a posé comme objectif de qualité de l'eau douce de surface, une valeur de 0,5 mg F/L. Huit états des États-Unis ont des normes de qualité pour la protection de la vie aquatique en eau douce qui varient largement : la Floride-10 mg/L, l'Illinois-15 mg/L, le Minnesota-1,5 mg/L, l'Oregon-1 mg/L, la Pennsylvanie-1,0 mg/L, la Caroline du Nord-1,8 mg/L et la Virginie de l'ouest-1,0 mg/L (WQPB, 1986). Au Canada, le Manitoba, la Saskatchewan et l'Alberta ne retiennent plus le critère pour la vie aquatique de 1,5 mg F/L antérieurement appliqué (MENVIQ, 1989). Au Québec, il n'existe pas non plus de réglementation portant sur les fluorures contenus dans les effluents industriels mais une série de critères de qualité du milieu aquatique sert d'outil de travail et de comparaison pour évaluer la signification des concentrations en fluorures présentes dans le milieu récepteur. La valeur retenue au Québec (Canada) pour la qualité de la vie aquatique est de 0,23 mg F/L (MENVIQ, 1989).

Certains de ces critères, dont celui pour le Québec, paraissent relativement sévères en regard des concentrations moyennes enregistrées dans des échantillons d'eau douce prélevés à travers le Canada, qui étaient de 0,05 mg F/L

(étendue 0,01-11 mg/L ; N = 51 299) (EC-HC, 1993). Ces critères sont d'autant plus sévères que certains auteurs ont rapporté un effet protecteur de la dureté sur la toxicité des fluorures (HERBERT et SHURBEN, 1964 ; PIMENTEL et BULKLEY, 1983 ; SMITH *et al.*, 1985), ce qui pourrait impliquer l'utilisation d'un facteur de correction pour ajuster la valeur du critère en fonction de la dureté de l'eau du milieu récepteur. Par exemple, en Colombie-Britannique au Canada, le critère pour la vie aquatique en eau douce passe de 0,2 mg F/L à 0,3 mg F/L lorsque la dureté du milieu récepteur est supérieure ou égale à 50 mg Ca/L (WARRINGTON, 1990a).

Trois mécanismes peuvent être avancés pour expliquer l'effet de la dureté sur la toxicité des fluorures envers les animaux aquatiques. Premièrement, les ions de dureté ($Ca^{2+}$ ; $Mg^{2+}$) pourraient influencer les organismes tests au niveau de la barrière biologique séparant l'organisme de son milieu (influence sur la perméabilité membranaire) ou, tel que préconisé par NEUHOLD et SIGLER (1960), au niveau de leur métabolisme interne. Il est ainsi possible que la présence de ces ions dans le milieu d'exposition atténue la diminution des niveaux de calcium dans le système osseux de l'organisme, diminution provoquée par l'exposition aux fluorures. Deuxièmement, il est aussi possible que la complexation entre le fluorure et les ions de dureté dans le milieu d'exposition mène à une réduction de la concentration en fluorure libre ($F^-$). Troisièmement, la précipitation de fluorite ($CaF_2$) dans les milieux d'exposition pourrait mener à une réduction de la concentration effective en fluorures.

Le présent travail vise à évaluer si le calcium a un effet protecteur en présence d'ions fluorures et à tenter d'établir le ou les mécanismes chimiques responsables, le cas échéant. Dans le cadre de cette démarche, les deux dernières hypothèses ont été explorées au moyen d'une analyse de la littérature existante sur la toxicité des fluorures sur les poissons et les invertébrés aquatiques d'eau douce. Parmi ces études, les plus complètes ont été sélectionnées et la spéciation des fluorures dans le milieu d'exposition a été modélisée pour chaque cas choisi.

## 1.1 Description de la recherche bibliographique

Des rapports gouvernementaux sur la toxicité des fluorures ont été consultés, incluant les rapports écrits par Environnement Canada (EC-HC, 1993), par le ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ, 1989), par le ministère de l'Environnement de la Colombie-Britannique (WARRINGTON, 1990a et b) et par le département des Ressources naturelles de la Caroline du Nord (WQPB, 1986). Des revues de littérature ont également été consultées, dont celles de GROTH III (1975), de MACHOY et MACHOY-MOKRZYFISKA (1990) et de WALLIS *et al.* (1996). De plus des données pertinentes à l'évaluation de la toxicité des fluorures ont été cherchées au moyen de bases de données commerciales soit *Current Contents, Web of Science, Water Resources Worldwide, Water Resources Abstracts* et *PubMed.* La base de données *Science Citation Index* a aussi été consultée pour vérifier si d'autres études que celles déjà répertoriées avaient cité PIMENTEL et BULKLEY (1983) et/ou SMITH *et al.* (1985), qui se sont avérés les articles les plus concluants en ce qui a trait à l'effet de la dureté sur la toxicité des fluorures. Au total 31 documents ont fourni des données utilisables pour le calcul de l'effet de la dureté sur la toxicité des fluorures pour un total de 101 modélisations chimiques réalisées. Parmi ces

31 documents, 11 portaient sur la toxicité des fluorures sur les invertébrés, et 20 sur les poissons.

## 1.2 Sélection et traitement des données

Parmi l'ensemble des études consultées, seules celles présentant des données de toxicité exprimées en concentrations médianes létales ($CL_{50}$) ont été sélectionnées pour des analyses plus poussées, du fait de leur abondance dans la littérature, d'une part, et de leur reproductibilité d'autre part. Les articles ne permettant pas de calculer de valeurs de $CL_{50}$ n'ont pas été analysés de manière aussi détaillée et ont servi plutôt comme sources de connaissances générales des effets sub-léthaux des fluorures ainsi que de leur bioaccumulation.

Lorsque les valeurs de $CL_{50}$ n'étaient pas présentées dans les articles consultés, elles ont été calculées au moyen d'un graphique exprimant la proportion de mortalité (nombre d'organismes morts/nombre total), transformée en probits, en fonction du logarithme de la concentration en fluorures. Une régression linéaire a ensuite été ajustée à ces points par la méthode des moindres carrés au moyen d'un logiciel statistique (STATSOFT INC., 1999) pour finalement estimer la $CL_{50}$ (NEWMAN, 1995).

Pour l'analyse de l'effet du calcium sur la toxicité des fluorures, seules les études mentionnant le niveau de dureté de l'eau lors du test toxicologique ont été retenues. Lorsque les mesures de dureté n'étaient pas mentionnées dans la référence, mais que la qualité de l'eau était plutôt décrite comme dure ou douce, l'échelle de WARRINGTON (1990b) a été utilisée (tableau 1).

**Tableau 1** Échelle utilisée pour quantifier la dureté exprimée qualitativement dans la littérature. Tiré de WARRINGTON (1990b).

***Table 1*** *Scale used to quantify hardness when described only qualitatively in the literature. From WARRINGTON (1990b).*

| Description | Dureté (mg $CaCO_3$/L) |
|---|---|
| Très douce | 10-13 (12) |
| Douce | 40-48 (44) |
| Dure | 160-180 (170) |
| Très dure | 225-245 (235) |

Les données présentées dans l'étude de KHAN *et al.* (1992) ont été éliminées de l'analyse réalisée sur les poissons car les valeurs de $CL_{50}$ calculées dans cette étude se sont avérées extrêmement élevés en regard de ce qui a été réalisé par CURTIS *et al.* (1979) et SMITH *et al.* (1985) sur la même espèce de poisson, *Pimephales promelas*. Ces incohérences pourraient être attribuées aux réactifs que ces auteurs ont utilisés pour créer un milieu toxique en $F^-$, soit l'acide hydrofluozirconique ($H_2ZrF_6$) et le bifluorure d'ammonium ($NH_4HF_2$). De même, l'étude de HEMENS et WARWICK (1972) a été supprimée de l'analyse faite sur les invertébrés parce que les moules sont probablement mortes de faim au cours du test. L'étude de CHAISEMARTIN (1985) n'a pas non plus été retenue pour analyse car la conception des tests ne permettait pas de discriminer entre l'effet de la température et l'effet des fluorures.

Une fois les tests toxicologiques sélectionnés, un maximum de données chimiques sur le milieu d'exposition a été extrait de la littérature pour estimer la spéciation des cations et anions. La spéciation de ces ions à l'équilibre a été calculée avec le logiciel MINEQL+ (2001) à partir des concentrations totales de certains constituants (calcium, magnésium, fluorures et chlorures), de la température et du pH. Les calculs ont été réalisés en simulant un système chimique fermé à l'atmosphère et, lorsque disponible, l'alcalinité et le pH ont été utilisés pour estimer les concentrations totales de carbonates ($CO_3$). Le logiciel MINEQL+ permet aussi à l'utilisateur de simuler les systèmes métastables et sursaturés qui existent dans des conditions particulières, comme lors d'une durée de réaction trop courte par rapport à la durée réelle de la précipitation chimique. On peut, pour de tels systèmes, empêcher la précipitation d'une ou de plusieurs formes solides. Cette option a été utilisée dans certains cas, décrits ci-après. Lorsque les données de pH n'étaient pas disponibles, un pH neutre de 7 a été utilisé. Lorsque la température n'était pas disponible, une température équivalente à celle citée dans d'autres études pour la même espèce a été utilisée.

Chaque test toxicologique a été analysé avant de choisir le type de simulation réalisée avec les données, provoquant parfois des simulations différentes pour deux tests d'une même étude. Quatre différents traitements ont donc ainsi été réalisés, et chacun a été identifié dans les graphiques présentés dans ce rapport au moyen d'une lettre particulière:

« m » : Pour une précipitation observée au cours du test toxicologique, précipitation pour laquelle les auteurs ont mesuré les quantités de fluorure disparues au cours de l'expérience. PIMENTEL et BULKLEY (1983) sont les seuls auteurs à avoir fait cette mesure, pour un seul de leurs tests. On a donc utilisé leurs valeurs mesurées de fluorures, plutôt qu'une modélisation, lors de l'analyse globale des résultats.

« p » : Pour une précipitation observée au cours du test toxicologique, précipitation pour laquelle les auteurs n'ont pas mesuré les quantités de calcium ou de fluorure disparues au cours de l'expérience. Dans ce cas, on a réalisé la simulation en permettant la précipitation à l'équilibre, par une sélection dans un des modules de MINEQL+.

« s » : Pour un test toxicologique où les auteurs n'ont pas observé de précipitation sans toutefois vérifier les concentrations de calcium ou de fluorure dissous au cours du test ou à la fin. Toutes ces études ont été réalisées en milieu statique. Dans ces cas, on a supposé qu'il y ait eu précipitation lorsque les concentrations de fluorures et de calcium étaient élevées (dureté $\geq$ 50 mg $CaCO_3$/L **et** $[F^-] \geq 100$ mg/L) relativement aux autres études de la littérature ayant mentionné de la précipitation. Les simulations ont alors été réalisées en permettant la précipitation à l'équilibre, par une sélection dans un des modules de MINEQL+.

« x » : Pour une étude où les auteurs ont vérifié s'il y avait précipitation et n'en ont pas mesuré, ou bien pour un test où il n'est fait mention d'aucune précipitation, mais pour lequel les concentrations de fluorures et de calcium sont suffisamment faibles pour supposer qu'il n'y en ait pas eu. Dans ce cas, la simulation a été réalisée en empêchant la précipitation, par une sélection appropriée dans MINEQL+.

## 1.3 Rappel du comportement des fluorures en milieu aquatique

### 1.3.1 Formes de F présentes dans l'eau

Le fluor étant l'élément le plus chimiquement réactif du tableau périodique, on ne le trouve pas naturellement sous son état élémentaire, mais plutôt sous forme de fluorure inorganique (i.e. ion fluorure, $[F^-]$, qui pourra être libre en solution, lié par des liaisons de coordination à des cations en solution, ou lié à une matrice minérale solide) ou de fluorure organique (EC-HC, 1993).

Les niveaux de fluorure inorganique dans les eaux douces de surface sont généralement régulés par le système calcium-carbonate-phosphate-fluorure. Les concentrations naturelles en fluorures dans ces eaux peuvent excéder 50 mg/L, mais sont généralement inférieures à 1 mg/L (WARRINGTON, 1990b). La principale forme de fluorure dissous dans les eaux douces est la forme ionique, $F^-$. L'ion fluorure est le plus petit des halogènes et il est donc le plus électronégatif. Il forme de très puissants liens hydrogènes avec l'eau (cinq molécules d'eau par ion), ce qui explique sa stabilité en solution aqueuse (WALLIS *et al.*, 1996). Le fluorure, dans une proportion moindre, peut aussi être lié à des cations divalents comme le calcium, $CaF^+$, et le magnésium, $MgF^+$, ou à l'hydrogène, HF (aq) ou $HF_2^{-1}$. En conséquence, la modélisation de la spéciation des fluorures donne des concentrations en ion libre ($F^-$) qui se rapprochent beaucoup des concentrations de fluorures totaux dissous (figure 1b).

Les formes solides de fluorures qui sont le plus susceptibles de se trouver dans les eaux naturelles sont le fluorure de calcium, ou fluorite ($CaF_2$), et le fluorure de magnésium ($MgF_2$). Lorsque le phosphore est présent dans le milieu, on peut aussi trouver la fluorapatite ($Ca_5(PO_4)_3F$), mais normalement en de très faibles proportions.

### 1.3.2 Solubilité de la fluorite

La solubilité de la fluorite ($CaF_2$) à un pH de 7 et à une force ionique de 2,7 mM est d'environ 17 mg/L (8,3 mg/L de fluorures et 8,7 mg/L de calcium). Lorsque des concentrations élevées de fluorures sont utilisées dans une expérience en eau dure, à la fois la dureté et les niveaux de fluorures auront tendance à s'abaisser à cause de la précipitation de la fluorite. Si on ajoute alors des fluorures pour maintenir leur niveau, la précipitation se poursuivra tant qu'il restera du calcium libre disponible. Dans de tels cas on pourra éventuellement atteindre des niveaux élevés de fluorures, mais uniquement après que la majorité du calcium et du magnésium ait précipité. Cela signifie que l'eau n'est alors plus dure, mais bien douce. Si d'autre part on ajoute du calcium et/ou du magnésium pour maintenir la dureté, les niveaux de fluorures seront ramenés à moins de 10 mg/L, pouvant descendre jusqu'à 3 mg F/L si la dureté est suffisamment élevée. Comme le conclut WARRINGTON (1990b), il semble donc difficile, sinon impossible, d'effectuer une expérience sur l'effet des fluorures en eau dure. Cet auteur va même plus loin, en affirmant que toutes les études ayant rapporté des niveaux de fluorures supérieurs à 7,8 mg/L en présence d'ions calcium sont suspectes. Selon lui, les seules données fiables sont pour de faibles concentrations de fluorures (moins de 5 mg/L) dans de l'eau très douce, et seulement dans les cas où les chercheurs ont mesuré les concentrations de fluorures et de calcium en solution et n'ont pas travaillé uniquement sur la base de concentrations nominales.

Cependant, la solubilité d'un composé comme la fluorite ne dépend pas uniquement de la concentration des réactifs en présence, mais aussi de la vitesse de la réaction de précipitation. Le domaine de la cinétique chimique est assez complexe, puisque la cinétique dépend de plusieurs facteurs, comme la température, le pH, et la concentration des réactifs. De plus, dans le cas de réactions de précipitation chimique (le cas présent), la vitesse de précipitation est parfois très sensible à la présence ou l'absence de sites de nucléation, qui sont nécessaires pour l'initiation de la formation de formes solides. La précipitation de la fluorite semble être une réaction relativement lente par rapport aux durées des tests toxicologiques étudiés. En effet, certaines études toxicologiques se sont penchées sérieusement sur le problème de précipitation, en mesurant les niveaux de fluorures tout au long de leurs expériences. Ainsi, PIMENTEL et BULKLEY (1983) n'observaient pas de précipitation après 96 h avec des concentrations de $F^-$ de 140 mg/L et une dureté de 182 mg $CaCO_3$/L, même si les simulations thermodynamiques avec MINEQL+ indiquent que plus de 65 % des fluorures devraient précipiter une fois l'équilibre atteint. Par ailleurs, dans leur essai mené à des concentrations de $F^-$ de 256 mg/L et à une dureté de 385 mg $CaCO_3$/L, ces mêmes auteurs ont effectivement noté la formation d'un précipité. On trouve d'autres observations de systèmes métastables et sursaturés dans les études de SMITH *et al.* (1985) et de DAVE (1984), qui ont tous deux porté une attention particulière aux problèmes de précipitation. Pour leur part, HERBERT et SHURBEN (1964) rapportent des niveaux de fluorures dissous très variables de jour en jour aux duretés les plus élevées utilisées, fluctuations qui témoignent de la nature aléatoire de la précipitation et qui les ont empêchés de conclure à un effet de la dureté sur la toxicité des fluorures.

## 2 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

### 2.1 Généralités

La moule *(Musculium transversum)* s'est avéré l'organisme d'eau douce le plus sensible aux effets des fluorures avec une $CL_{50}$ (8 semaines) = 2,8 mg/L (SPARKS *et al.*, 1983). La plus faible $CL_{50}$ rapportée chez les poissons est de 3,7 mg/L de F ; elle a été mesurée chez la truite arc-en-ciel *(Oncorhynchus mykiss)* lors d'un test de 20 jours réalisé à 13 °C en eau très douce (3 mg $CaCO_3$/L) (NEUHOLD et SIGLER, 1960). Les informations disponibles suggèrent que la faune aquatique est plus sensible que les algues à la toxicité des fluorures, malgré que les données concernant l'effet des fluorures sur les algues soient limitées et consistent presque uniquement en des analyses sub-létales.

### 2.2 Effet du calcium sur la toxicité des fluorures

#### 2.2.1 Poissons

La dureté de l'eau, principalement le calcium dissous, semble affecter la toxicité des fluorures, malgré qu'il y ait passablement de confusion dans ce domaine. Par l'utilisation de la modélisation chimique, nous avons tenté de

mieux comprendre les milieux d'exposition utilisés dans la littérature consultée. Après analyse, on peut confirmer que pour quelques-unes des études il semble y avoir une diminution de la toxicité à mesure que [$Ca^{2+}$] augmente, et ce même en faisant les ajustements nécessaires pour tenir compte de la précipitation de fluorite (soulignons, cependant, que la gamme de concentrations en Ca s'avère relativement restreinte).

Par exemple, nous pouvons comparer l'analyse faite par PIMENTEL et BULKLEY (1983) de leurs propres résultats de tests réalisés sur la truite arc-en-ciel *(O. mykiss)* à l'analyse que nous en avons faite. Ces auteurs présentent, à prime abord, la démonstration la plus claire d'un effet protecteur de la dureté. En effet, leurs résultats montrent une augmentation de la $CL_{50}$ avec une augmentation des concentrations nominales de calcium entre 5 et 11 mg/L (figure 1a). Cependant, à la dureté la plus élevée, ces auteurs ont observé une précipitation et ont mesuré une diminution des [$F^-$], à partir de laquelle nous avons pu déterminer la quantité de calcium précipité. Lorsqu'on utilise la concentration résiduelle de calcium au lieu des concentrations nominales, l'effet protecteur de la dureté est moins évident (figure 1b). En effet, après précipitation, le test qui devait être réalisé à la dureté la plus élevée devient celui avec les plus faibles valeurs de calcium dissous, malgré une $CL_{50}$ relativement élevée. Il en découle une incohérence, avec une $CL_{50}$ plus élevée aux [Ca] dissous les plus faibles. Ce résultat est difficile à expliquer, à moins que les poissons exposés aux [Ca] élevées aient acquis une tolérance aux fluorures, et que cette tolérance ait persisté après la baisse des [Ca] conséquentes à la précipitation. Cette tolérance pourrait provenir d'une augmentation des réserves de calcium intracellulaire ou d'une protection de l'intégrité des membranes épithéliales acquise par les poissons lors de l'exposition à une dureté élevée.

De même, METCALFE-SMITH *et al.* (2003) ont observé une augmentation des NOEC (concentrations sans effets observables) et LOEC (concentrations les plus faibles donnant lieu à un effet observable) pour des larves de menés tête-de-boule *(P. promelas)* exposés aux fluorures à une dureté de 280 mg $CaCO_3$/L par rapport à des larves exposées à une dureté de 160 mg $CaCO_3$/L. Ces auteurs n'ont cependant pas tenu compte de la précipitation possible de fluorite. Selon notre calcul des concentrations de calcium dissous en solution et de fluorure libre ($F^-$) à l'équilibre, une importante précipitation de fluorite aurait dû se produire dans tous les tests réalisés. Cette nouvelle analyse démontre l'absence d'effet protecteur de la dureté, et suggère même qu'une augmentation de la dureté puisse aggraver légèrement la toxicité des fluorures.

Une étude de SMITH *et al.* (1985), portant aussi sur le mené tête-de-boule, s'est aussi penchée particulièrement sur l'effet de la dureté sur la toxicité des fluorures. Si on examine les $CL_{50}$ en fonction des concentrations nominales en calcium, il semble y avoir un accroissement de la toxicité (diminution de $CL_{50}$) avec l'accroissement de calcium. Cependant, comme ces auteurs ont observé une précipitation aux deux duretés les plus élevées, sans toutefois mesurer les pertes de calcium qu'elle entraînait, nous avons réalisé une simulation en permettant la précipitation à l'équilibre. Une importante précipitation de fluorite ramène les niveaux nominaux de calcium de 103 et 34 mg/L à environ 0,03 mg/L ! La nouvelle analyse met alors en évidence une augmentation de la $CL_{50}$ avec l'accroissement de calcium dissous dans le milieu d'exposition. Ce résultat est évidemment grandement tributaire de la supposition qu'il n'y a pas de précipitation à 10-13 mg Ca/L et 315-345 mg F/L, et que le système est effectivement sursaturé et métastable.

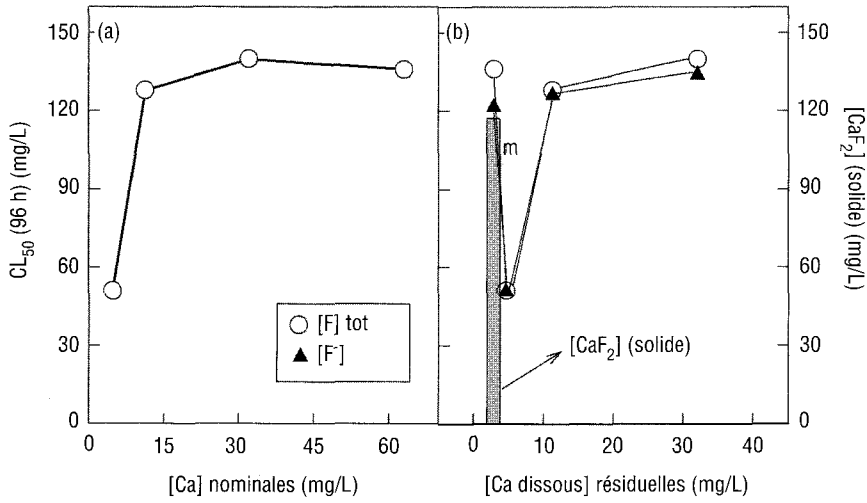


**Figure 1** Toxicité des fluorures mesurée chez la truite arc-en-ciel *(O. mykiss)* selon la concentration en calcium (a) toxicité exprimée en termes de fluorures totaux en fonction des [Ca] nominales et (b) toxicité exprimée en termes de fluorures libres calculés en fonction des concentrations en Ca dissous résiduelles. Données de PIMENTEL et BULKLEY (1983). Légende : m = précipitation mesurée par les auteurs.

*Fluoride toxicity to rainbow trout* (O. mykiss) *in relation to calcium concentrations (a) toxicity expressed as total fluoride in relation to nominal [Ca] and (b) toxicity expressed as calculated free fluoride ion in relation to calculated dissolved [Ca]. Data taken from PIMENTEL and BULKLEY (1983). Symbol definition: m = precipitation measured by authors.*

SMITH *et al.* (1985) ont réalisé une expérience équivalente sur l'épinoche à trois épines *(Gasterosteus aculeatus)*. L'examen des $CL_{50}$ qu'ils ont obtenues, en fonction des concentrations nominales de calcium, permet de croire à un effet protecteur du Ca sur la toxicité des fluorures pour cette espèce. Cependant, si on tient compte de la précipitation qu'ils ont observée à toutes les duretés testées, en calculant la quantité de calcium dissous en solution et la concentration en fluorure libre ($F^-$), on n'observe plus l'effet protecteur de la dureté sur la toxicité des fluorures pour cette espèce. Soulignons aussi que de nouveau les concentrations nominales en calcium (de 30 à 120 mg Ca/L) sont toutes ramenées à des valeurs inférieures à 0,22 mg Ca/L par la réaction de précipitation.

Nous n'avons présenté ici que les résultats des quatre études spécifiquement réalisées pour évaluer l'effet de la dureté sur la toxicité des fluorures. Ces auteurs laissent entrevoir un effet protecteur de la dureté sur la toxicité des fluorures vis à vis des poissons. Cependant, l'analyse de l'ensemble des données extraites de la littérature ne permet pas de confirmer cette tendance. La figure 2 (échelles log-log) présente l'ensemble des données recueillies dans la littérature lors de tests toxicologiques réalisés sur les poissons avec mention des valeurs de calcium dans le milieu d'exposition. On n'observe pas de tendance entre la $CL_{50}$ et les concentrations de calcium dissous calculées ou mesurées. On peut cependant noter que toutes les simulations où on a permis la précipitation à l'équilibre (« p » et « s ») sont alignées sur une droite qui représente la limite de

solubilité du $CaF_2$. Ainsi, tous les points sous cette droite représentent les $CL_{50}$ pour lesquelles les niveaux de fluorures étaient inférieurs à la limite de solubilité de $CaF_2$, alors que tous ceux au-dessus (63 %) représentent les $CL_{50}$ pour lesquelles les tests ont été effectués dans des conditions métastables (i.e. système sursaturé en calcium et en fluorures dissous).

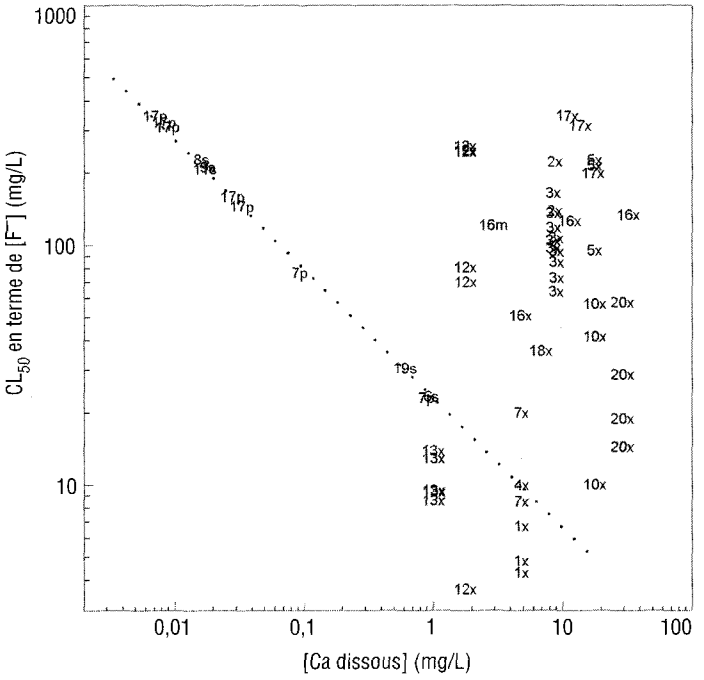


**Figure 2** Toxicité des fluorures, exprimée en valeurs de $CL_{50}$ (en termes de fluorures libres calculés) pour l'ensemble des études sur les poissons recensées dans la littérature, selon la concentration en calcium dissous. La ligne pointillée indique le seuil pour lequel les concentrations en fluorures libres sont contrôlées uniquement par la solubilité de la fluorite. Sous cette ligne, les concentrations en fluorures sont insuffisantes pour qu'il y ait précipitation et au-dessus le système est en état métastable de sursaturation en calcium et en fluorures dissous. Les numéros correspondent à ceux des articles énumérés dans le tableau 2. Légende : m = précipitation mesurée par les auteurs ; p = précipitation observée par les auteurs et prédite par MINEQL ; x = pas de précipitation observée ; s = précipitation supposée et prédite par MINEQL.

*Fluoride toxicity, expressed as $LC_{50}$ values in terms of calculated free fluoride concentrations, for all the fish data collected in the reviewed literature, in relation to dissolved calcium concentrations. The dotted line indicates the threshold for which free fluoride concentrations are controlled solely by fluorite solubility. Below this line, fluoride concentrations are too low for precipitation to happen, whereas above it the system is in a metastable state, oversaturated with respect to dissolved calcium and fluoride. Numbers refer to the publications listed in table 2. Symbol definition: m = precipitation measured by authors; p = precipitation observed by authors and predicted by MINEQL; x = no precipitation observed; s = precipitation assumed and predicted by MINEQL.*

**Tableau 2** Références bibliographiques utilisées pour la nouvelle analyse des données sur les poissons. Le numéro dans la colonne de gauche correspond aux numéros dans les figures 2 et 4.

***Table 2*** *List of references used to reanalyse the fish data. The numbers in the left-hand column refer to those in figures 2 and 4.*

| | |
|---|---|
| 1 | ANGELOVIC *et al.*, 1961 |
| 2 | CAMARGO, 1991 |
| 3 | CAMARGO et TARAZONA, 1991 |
| 4 | CHITRA *et al.*, 1983 |
| 5 | CURTIS *et al.*, 1979 |
| 6 | DE ROOS, 1958 |
| 7 | HERBERT et SHURBEN, 1964 |
| 8 | JUHNKE et LUNDEMANN, 1978 dans WPBQ, 1986 |
| 9 | LEBLANC, 1984 |
| 10 | MARKING *et al.*, 1983 |
| 11 | METCALFE-SMITH *et al.*, 2003 |
| 12 | NEUHOLD et SIGLER, 1960 |
| 13 | NEUHOLD et SIGLER, 1962 |
| 14 | PANKHURST *et al.*, 1980 |
| 15 | PILLAI et MANE, 1985 |
| 16 | PIMENTEL et BULKLEY, 1983 |
| 17 | SMITH *et al.*, 1985 |
| 18 | U.S. EPA, 1977 |
| 19 | WOODIWISS *et al.*, 1974 |
| 20 | WRIGHT *et al.*, 1977 |

### 2.2.2 Invertébrés aquatiques

Aucune des études traitant de la toxicité des fluorures envers les invertébrés n'a été conçue spécifiquement pour mesurer l'effet de la dureté. La figure 3 présente la relation entre les $CL_{50}$ et le calcium dissous pour l'ensemble des données recueillies dans la littérature. Aucune tendance ne peut être déduite de cette relation. Comme pour les poissons, on note que toutes les simulations pour lesquelles on a permis la précipitation à l'équilibre s'alignent sur une droite. On remarque aussi un alignement étonnant de plusieurs points à une concentration de 16 mg Ca/L. Cet alignement a peu de signification puisque ces points représentent un ensemble de tests sur l'effet de la durée d'exposition chez plusieurs espèces de trichoptère (CAMARGO *et al.*, 1992), tests tous réalisés à une même dureté et pour lesquels les auteurs n'ont pas vérifié s'il y avait de la précipitation.

## 2.3 Autres paramètres influençant la toxicité des fluorures

### 2.3.1 Poissons

La toxicité des fluorures chez les poissons augmente avec la durée de l'exposition et on note qu'à partir de 200 h d'exposition, les niveaux de $CL_{50}$ se stabilisent à moins de 100 mg/L de fluorures libres (figure 4). Il semble que cette durée d'exposition soit donc minimale pour évaluer la toxicité chronique de fluorures. On constate aussi (figure 4) que les tests réalisés sur les œufs de truite (*O. mykiss*) (numéros 11x encerclés : NEUHOLD et SIGLER, 1962) ont donné des

$CL_{50}$ beaucoup plus élevées que celles mesurées lors des autres tests sur les poissons juvéniles et adultes pour une durée d'exposition équivalente.

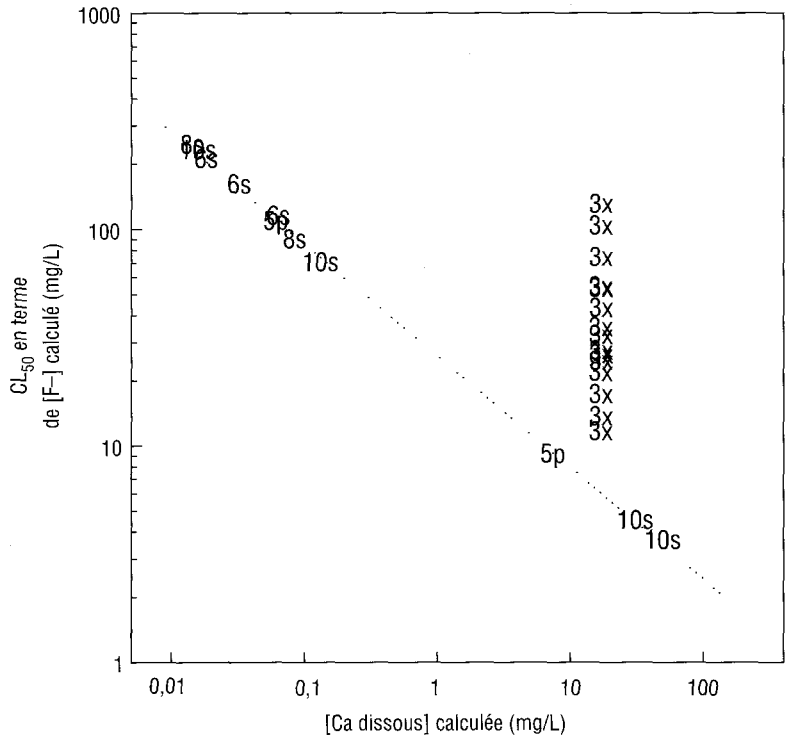


**Figure 3** Toxicité des fluorures, exprimée en valeurs de $CL_{50}$ (en termes de fluorures libres calculés) pour l'ensemble des études sur les invertébrés recensées dans la littérature, selon la concentration en calcium dissous calculée. La ligne pointillée indique le seuil pour lequel les concentrations en fluorures libres sont contrôlées uniquement par la solubilité de la fluorite. Sous cette ligne, on est en dessous des concentrations en fluorures pour qu'il y ait précipitation et au-dessus le système est en état métastable de sursaturation en calcium et en fluorures dissous. Les numéros correspondent aux articles énumérés dans le tableau 3. Légende : m = précipitation mesurée par les auteurs ; p = précipitation observée par les auteurs et prédite par MINEQL ; x = pas de précipitation observée ; s = précipitation supposée et prédite par MINEQL+.

***Figure 3*** *Fluoride toxicity, expressed as $LC_{50}$ values in terms of calculated free fluoride concentrations, for all the invertebrate data collected in the reviewed literature, in relation to dissolved calcium concentrations. The dotted line indicates the threshold for which free fluoride concentrations are controlled solely by fluorite solubility. Below this line, fluoride concentrations are too low for precipitation to happen, whereas above it the system is in a metastable state, oversaturated with respect to dissolved calcium and fluoride. Numbers refer to the publications listed in table 3. Symbol definition: m = precipitation measured by authors; p = precipitation observed by authors and predicted by MINEQL; x = no precipitation observed; s = precipitation assumed and predicted by MINEQL.*

**Tableau 3** Références bibliographiques utilisées pour la nouvelle analyse des données sur les invertébrés. Le numéro dans la colonne de gauche correspond aux numéros dans les figures 3 et 7.

***Table 3*** *List of references used to reanalyse the invertebrate data. The numbers in the left-hand column refer to numbers in figures 3 and 7.*

| | |
|---|---|
| 1 | BUIKEMA *et al.*, 1977 |
| 2 | BRINGMANN et KUHN, 1959 dans WPBQ, 1986 |
| 3 | CAMARGO *et al.* 1992 |
| 4 | CURTIS *et al.*, 1979 |
| 5 | DAVE, 1984 |
| 6 | FIESER *et al.*, 1986 |
| 7 | KHAN *et al.*, 1992 |
| 8 | LEBLANC, 1980 |
| 9 | LEBLANC, 1984 |
| 10 | METCALFE-SMITH *et al.*, 2003 |
| 11 | SANDERS et COPE, 1966 |
| 12 | SPARKS *et al.*, 1983 |

Les œufs de truite sont plus résistants que les poissons de toutes tailles, en général, mais aussi plus résistants que les embryons ou que les alevins de la même espèce, tel que démontré par NEUHOLD et SIGLER (1960) (figure 5). La tolérance des œufs ne peut cependant être généralisée à toutes les espèces de poisson, puisque les œufs d'éperlans arc-en-ciel (*Osmerus mordax*) et de carpe (*Cyprinus carpio*), même s'ils sont plus tolérants que les larves des mêmes espèces, sont aussi sensibles que les stades adultes des autres espèces (MARKING *et al.*, 1983).

ANGELOVIC *et al.* (1961) ont démontré que la température affectait la toxicité des fluorures chez les truites arc-en-ciel juvéniles. On sait aussi que la température affecte la toxicité des fluorures chez les œufs de cette espèce (figure 5). Cette réponse s'explique en partie parce que le taux métabolique, de même que le taux de prise en charge, double pour chaque accroissement de 10 °C de la température (WARRINGTON, 1990b).

En dernier lieu, la présence de chlorures dans le milieu d'exposition semble provoquer une diminution de la toxicité attribuable aux fluorures chez la truite arc-en-ciel (*O. mykiss*). De plus, des poissons acclimatés pendant 48 h à des concentrations de 34 mg/L de chlorures ont montré une plus grande tolérance face à la toxicité des fluorures, et ce uniquement si aucun chlorure n'était présent dans le milieu d'exposition (NEUHOLD et SIGLER, 1962).

### 2.3.2 Invertébrés aquatiques

Chez les invertébrés, comme chez les poissons, la toxicité des fluorures semble augmenter avec la durée de l'exposition (figure 6). La relation est cependant moins convaincante dans le cas des invertébrés puisque tous les tests, sauf un, avaient une durée de moins de 180 h. La démonstration est meilleure si on regarde en détail une étude réalisée par CAMARGO *et al.* (1992) sur 3 espèces de larves de trichoptères (figure 7). On note en effet que la toxicité augmente, plus ou moins selon l'espèce, lorsqu'on passe d'une durée d'exposition de 48 à 144 h.

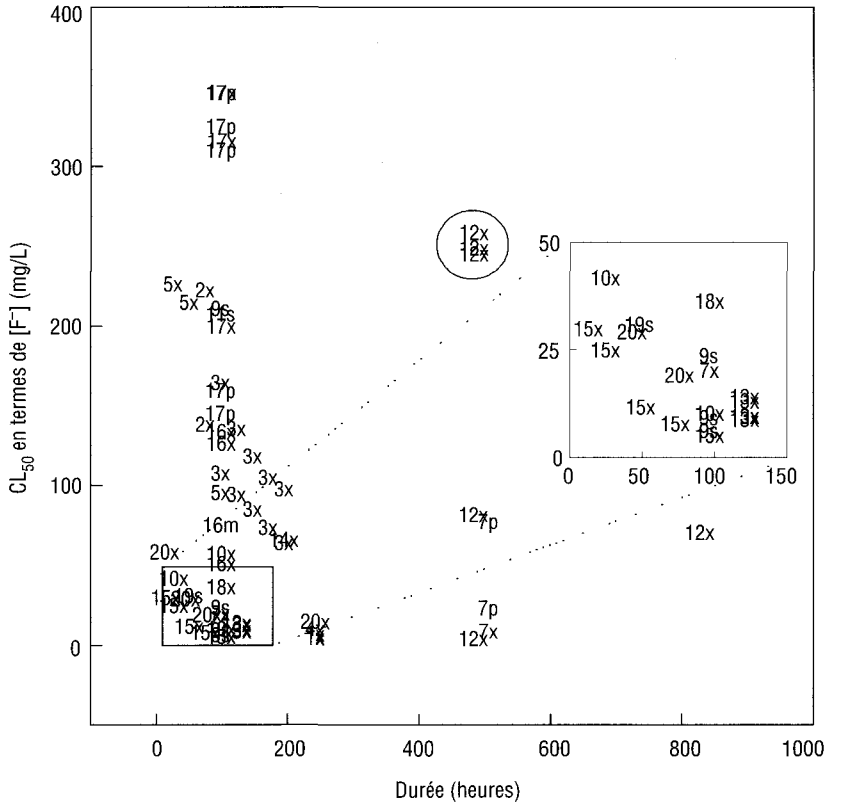


**Figure 4** Toxicité des fluorures, exprimée en valeurs de $CL_{50}$ (en termes de fluorures libres calculés) pour l'ensemble des études de poissons recensées dans la littérature, selon la durée d'exposition. Les numéros correspondent aux articles énumérés dans le tableau 2. L'encadré correspond à un élargissement d'une portion de la figure. Légende : m = précipitation mesurée par les auteurs ; p = précipitation observée par les auteurs et prédite par MINEQL ; x = pas de précipitation observée ; s = précipitation supposée et prédite par MINEQL.

***Figure 4*** *Fluoride toxicity, expressed as $LC_{50}$ values in terms of calculated free fluoride concentrations, for all the fish data collected in the reviewed literature, in relation to exposure duration. Numbers refer to the publications listed in table 2. The inset corresponds to an enlargement of a portion of the graph. Symbol definition: m = precipitation measured by authors; p = precipitation observed by authors and predicted by MINEQL; x = no precipitation observed; s = precipitation assumed and predicted by MINEQL.*

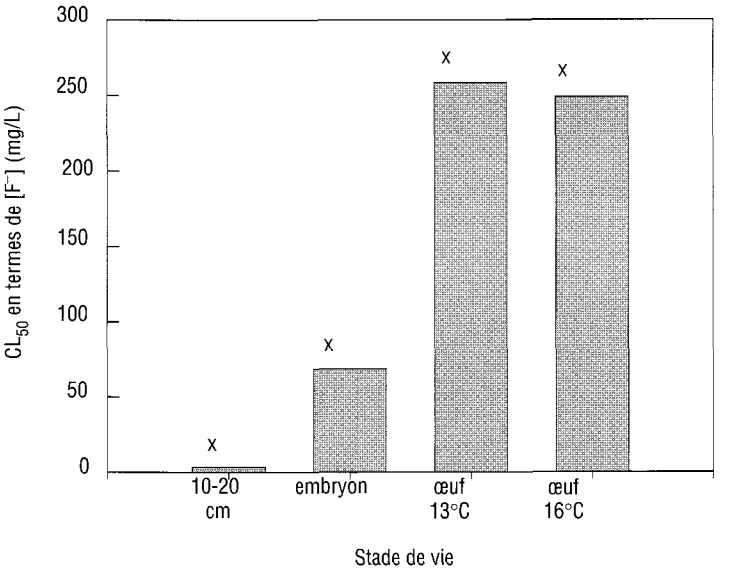


**Figure 5** Toxicité des fluorures, exprimée en valeurs de $CL_{50}$ (en termes de fluorures libres calculés) pour la truite arc-en-ciel (*O. mykiss*) selon le stade de vie du poisson et la température d'exposition. Données de NEUHOLD and SIGLER (1960). Légende : x = pas de précipitation observée.

***Figure 5*** *Fluoride toxicity, expressed as $LC_{50}$ values in terms of calculated free fluoride concentrations, for rainbow trout (*O. mykiss*) in relation to the life stage of the fish and to the exposure temperature. Data taken from NEUHOLD and SIGLER (1960). Symbol definition: x = no precipitation observed.*

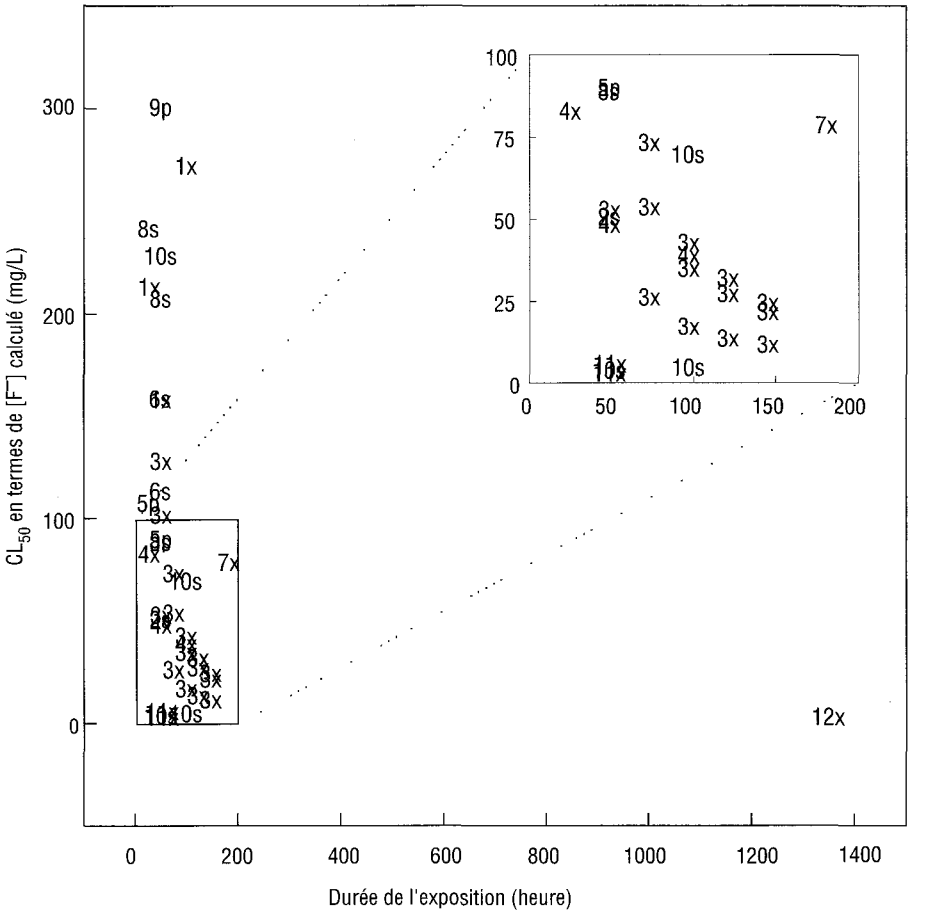


**Figure 6** Toxicité des fluorures, exprimée en valeurs de $CL_{50}$ (en termes de fluorures libres calculés) pour l'ensemble des études sur les invertébrés recensées dans la littérature selon la durée d'exposition. Les numéros correspondent aux articles énumérés dans le tableau 3. L'encadré correspond à un élargissement d'une portion de la figure. Légende : m = précipitation mesurée par les auteurs ; p = précipitation observée par les auteurs et prédite par MINEQL ; x = pas de précipitation observée ; s = précipitation supposée et prédite par MINEQL.

***Figure 6*** *Fluoride toxicity, expressed as $LC_{50}$ values in terms of calculated free fluoride concentrations, for all the invertebrate data collected in the reviewed literature, in relation to the exposure duration. Numbers refer to the publications listed in table 3. The inset corresponds to an enlargement of a portion of the graphic. Symbol definition: m = precipitation measured by authors; p = precipitation observed by authors and predicted by MINEQL; x = no precipitation observed; s = precipitation assumed and predicted by MINEQL.*

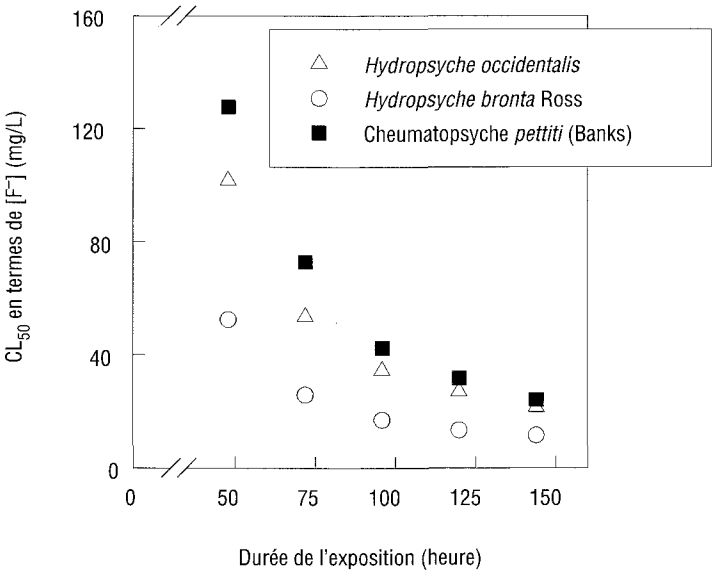


**Figure 7** Toxicité des fluorures selon la durée de l'exposition pour trois espèces de larves de trichoptères. Aucune précipitation n'a été observée au cours de ces expériences. Tiré de CAMARGO *et al.* (1992).

***Figure 7*** *Fluoride toxicity in relation to exposure duration for three species of net-spinning caddisflies (Trichoptera). No precipitation was observed during these experiments. Data taken from* CAMARGO et al. *(1992).*

## 3 – CONCLUSIONS

Le présent travail visait à identifier si une éventuelle baisse de toxicité des fluorures, suite à une augmentation de la dureté du milieu d'exposition, était attribuable (I) à une réduction de la concentration en fluorure libre ($F^-$) conséquente à une complexation entre le fluorure et les ions de dureté ou (II) à une réduction de la concentration effective en fluorures conséquente à la précipitation de fluorite ($CaF_2$) dans les milieux d'exposition. Les modélisations réalisées indiquent que le deuxième mécanisme envisagé prédomine parmi les tests toxicologiques analysés et donc que la spéciation physique du fluorure (distinction entre les espèces dissoutes et particulaires) a beaucoup plus d'importance que sa spéciation chimique en solution dans les systèmes étudiés.

En tenant compte de la précipitation de fluorite, peut-on néanmoins dégager un effet protecteur du calcium dissous sur la toxicité des fluorures ? Il s'avère malheureusement difficile à ce jour de formuler des conclusions claires à ce sujet à partir de la littérature existante : d'abord, les études analysées sur la toxicité des fluorures se sont révélées peu abondantes et relativement anciennes ; ensuite, puisque la plupart des études n'ont pas mentionné les concentrations de calcium et/ou de fluorures lors des tests, nous avons dû

nous fier aux observations visuelles des chercheurs pour savoir s'il y avait ou non une précipitation de fluorite lors des tests toxicologiques. Dans de telles conditions, ne se fier qu'aux observations visuelles des chercheurs, même si cela s'avère la meilleure possibilité dans le cas présent, revient probablement à sous-estimer la précipitation chimique, comme en témoigne le grand nombre de tests effectués en conditions sursaturées en fluorures et calcium dissous. Ceci dit, les résultats de PIMENTEL et BULKLEY (1983) et de SMITH *et al.* (1985) semblent malgré tout prometteurs quant à l'existence d'un effet protecteur du calcium sur la toxicité des fluorures. Ainsi, certains résultats de PIMENTEL et BULKLEY (1983) suggèrent que les poissons exposés à des concentrations élevées en calcium deviennent plus tolérants aux fluorures et que cette tolérance persiste pendant un certain temps, même lorsque la concentration ambiante de Ca diminue. Il serait intéressant de vérifier cette dernière prédiction au moyen d'un test toxicologique conçu à cette fin. Pour ce faire, il faudrait pré-exposer les poissons à des concentrations élevées en Ca, puis les exposer aux fluorures dans un milieu d'eau douce ([Ca] faible). On comparerait finalement les $CL_{50}$ entre les poissons acclimatés et non-acclimatés au calcium.

Si ces dernières études ouvrent des pistes de recherche prometteuses, il est cependant difficile de déduire de leurs résultats l'importance de l'influence de la dureté sur la toxicité des fluorures. Pour répondre clairement à la question posée, de nouvelles expériences devraient être exécutées à des niveaux variables de dureté. Avant de réaliser de tels tests, cependant, il faudrait évaluer la rapidité de la réaction de précipitation de la fluorite en laboratoire, dans des conditions d'exposition standard pour l'organisme choisi, avec un souci particulier de vérifier la possibilité de précipitation lors de tests réalisés en débit continu. De plus, il faudrait déterminer les vitesses de précipitation de la fluorite dans le milieu récepteur réel, par exemple en aval du point de rejet d'un effluent riche en fluorures. Il serait très pertinent de mesurer les concentrations en fluorures et en calcium dissous directement à la sortie de l'effluent et aussi le long du gradient de dilution de l'effluent dans le milieu récepteur, et ce pendant une certaine période de manière à connaître les valeurs extrêmes. Si on trouvait des concentrations appréciables de fluorures et de calcium le long de ce gradient, ces concentrations pourraient servir de repères pour la réalisation des nouvelles expériences toxicologiques sur les poissons. Cette procédure permettrait de s'assurer que l'expérience reproduit le mieux possible les conditions du milieu.

Si ces études (géo)chimiques indiquaient que les tests de toxicité doivent être effectués en milieu sursaturé pour être réalistes et reproduire fidèlement les conditions environnementales, on pourrait envisager de faire des expositions en débit continu, afin d'éviter les fluctuations de concentration attribuables à la précipitation. D'autre part, si ces expériences démontraient une précipitation rapide de la fluorite, des expériences chroniques (plus de 250 h) pourraient être réalisées à des niveaux de dureté et de fluorures sous les limites de saturation. La réalisation d'expériences à moins de 15 mg F/L et à des duretés inférieures à 50 mg $CaCO_3$/L permettrait alors de se rapprocher des concentrations retrouvées dans plusieurs systèmes contaminés en fluorures, tout en limitant les possibilités de précipitation.

Si des expériences doivent être réalisées dans des conditions de très faible dureté, telles que celles rencontrées suite à la précipitation de la fluorite, on devra cependant vérifier si ces faibles duretés ne sont pas susceptibles de provoquer des effets toxiques sur les organismes, particulièrement au cours d'expositions

chroniques. En effet, la précipitation de la fluorite lors de l'exposition aux fluorures pourrait avoir des conséquences physiologiques importantes mais encore peu appréhendées chez les organismes tests. Ces derniers requièrent des niveaux minimums de calcium pour leurs besoins physiologiques de base. Le manque de calcium provoqué par la précipitation de fluorite pourrait éventuellement provoquer des effets toxicologiques que l'on pourrait confondre avec les effets directs des fluorures. Les conséquences d'un manque de calcium pourraient être plus manifestes lors d'expositions chroniques, et aussi lors d'expériences sur la daphnie qui requiert un milieu d'exposition riche en calcium pour assurer la mue (LEONHARD, 1981).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES


ANGELOVIC, J.W., SIGLER, W.F., NEUHOLD, J.M., 1961. Temperature and fluorosis in rainbow trout. *Wat. Pollut. Journal*, 33, 371-381.

BUIKEMA, A.L.JR., SEE, C.L., CAIRNS, J.JR., 1977. Rotifer sensitivity to combination of inorganic water pollutants. Virginia Water Resources Research Center. Bulletin 92. Blacksburg, VA.

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

CAMARGO, J.A., GARCIA DE JALON, D., MUNOZ, M.J., TARAZONA, J.V. 1992. Sublethal effects of sodium fluoride (NaF) on net-spinning caddisflies (Trichoptera). *Aquatic Insects*, 14, 23-30.

CAMARGO, J.A. AND TARAZONA, J.V. 1991. Short-term toxicity of fluoride ion ($F^-$) in soft water to rainbow trout and brown trout. *Chemosphere*, 22, 605-611.

CHAISEMARTIN, C. 1985. Aspect des phénomènes de bioaccumulation et de transfert des fluorures dans les milieux dulçaquicoles perturbés. *Revue française des sciences de l'eau*, 4, 17-33.

CHITRA, T., PARWATHY, N., RAO, J.V.R. 1983. Effect of NaF and mercuric chloride on the unit oxygen consumption of *Channa punctatus* (Bloch.). *Fluoride*, 16, 243-246.

CURTIS, M.W., COPELAND, T.L., WARD, C.H. 1979. Acute toxicity of 12 industrial chemicals to freshwater and saltwater organisms. *Water Research*, 13, 137-141.

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

DE ROOS, C.C. 1958. The effects of sodium fluoride on the weight gain and gills on the common goldfish. Thèse M.Sc., Utah State University. Logan, UT, USA.

EC-HC (Environment Canada - Health Canada). 1993. Canada Environmental Protection Act, Priority Substances List, assessment report: inorganic fluorides. Ottawa, Canada Communication Group-Publishing. 71 p.

FIESER, A.H. , SYKORA, J.L., KOSTALOS, M.S., WU, Y.C., WEYEL, D.W. 1986. Effect of fluorides on survival and reproduction of *Daphnia magna. J. Water Poll. Control Fed.*, 58, 82-86.

GOVERNMENT OF IRELAND (GI). 2002. Forum on fluoridation report. Ministry of Health and Children, Dublin, Ireland. 296 p. http://www.doh.ie/publications/fluoridation.html

GROTH III, E. 1975. An evaluation of the potential for ecological damage by chronic low-level environmental pollution by fluoride. *Fluoride*, 8, 224-240.

HEMENS, J., WARWICK, R.J. 1972. The effects of fluoride on estuarine organisms. *Water Research* 6, 1301-1308.

HERBERT, D.W.M., SHURBEN, D.S. 1964. The toxicity of fluoride to rainbow trout. *Water and Waste Treatment*, 10, 141-142.

KHAN, A., KENT, D., BARBIERI, J., KHAN, S. 1992. Chronic toxicity of a fluoride mixture to freshwater organisms. *Wat. Sci. Tech.*, 26, 2353-2356.

LEBLANC, G.A. 1980. Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24, 684-691.

LEBLANC, G.A. 1984. Interspecies relationships in acute toxicity of chemicals to aquatic organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 3, 47-60.

LEONHARD, S.L. 1981. Effets sur la survie, la croissance et la reproduction chez *Daphnia magna*. Dans « *Essais de toxicité pour organismes d'eau douce* ». SCHERER, E. [Ed.], pp. 92-104. Publ. spéc. Can. Sci. Halieut. Aquat. 44F.

MACHOY, Y.Z., MACHOY-MOKRZYFISKA, A. 1990. Mechanisms of fluoride elimination and detoxification in living organisms. *Fluoride*, 23, 151-153.

MARKING, L.L., BILLS, T.D., RACHS, J.J., GRABOWSKI, S.J. 1983. Chemical control of fish and fish eggs in the Garrison diversion unit, North Dakota. *North Am. J. Fish. Manag.*, 3, 410-418.

MENVIQ (Ministère de l'Environnement du Québec). 1989. Programme d'échantillonnage des fluorures dans le milieu aquatique. Lavalin Environnement. 61 p.

METCALFE-SMITH, J.L., HOLTZE, K.E., SIROTA, G.R., REID, J.J., DE SOLLA, S.R. 2003. Toxicity of aqueous and sediment-associated fluoride to freshwater organisms. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 161-166.

MINEQL+ (4.5) for Windows. 2001. Environmental Research Software. Hallowell, ME, USA.

NEUHOLD, J.M., SIGLER, W.F. 1962. Chlorides affect the toxicity of fluorides to rainbow trout. *Science*, 135, 732-733.

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

NEWMAN, M.C. 1995. Quantitative methods in aquatic ecotoxicology. LEWIS PUBLISHERS, Boca Raton, FL, USA.

PANKHURST, N.W., BOYDEN, C.R., WILSON, J.B. 1980. The effect of a fluoride effluent on marine organisms. *Environ. Pollut.*, 23, 299-312.

PILLAI, K.S., MANE, U.H. 1985. Effect of fluoride effluent on fry of *Catla catla* (Hamilton). *Fluoride*, 2, 104-110.

PIMENTEL, R., BULKLEY, R.V. 1983. Influence of water hardness on fluoride toxicity to rainbow trout. *Environ. Toxicol. Chem.*, 2, 381-386.

SANDERS, H.O., COPE, O.B. 1966. Toxicities of general pesticides to two species of cladocerons. *Trans. Am. Fish.*, 95: 165-169.

SMITH, L.R., HOLSEN, T.M.I.N.C., BLOCK, R.M., DE LEON , A.B. 1985. Studies on the acute toxicity of fluoride ion to stickleback, fathead minnows, and rainbow trout. *Chemosphere*, 14, 1383-1389.

SPARKS, R.E., SANDUSKY, M.J., PAPARO, A.A. 1983. Identification of the water quality factors which prevent fingernail clams from recolonizing the Illinois river, phase III., Water Resources Center, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, Illinois, research report 179, 55 p.

STATSOFT INC. 1999. STATISTICA for Windows. Tulsa, OK, USA.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. 1977. North Toe river study. Surveillance and Analysis Division, Ecology Branch, Athens, GA, USA.

WALLIS, P., GEHR, R., ANDERSON, P. 1996. Fluorides in wastewater discharges: toxic challenges to the St. Lawrence river biological community. *Water-Qual.-Res.-J.-Can.*, 31, 809-838.

WARRINGTON, P. D. 1990a. Ambient water quality criteria for fluoride. Ministry of Environment: Province of British Columbia, Victoria, B.-C., 8 p.

WARRINGTON, P. D. 1990b. Ambient water quality criteria for fluoride; Volume 2: Technical appendix. Ministry of Environment: Province of British Columbia. Victoria, B.-C., 113 p.

WOODIWISS, F.S., FRETWELL, G. 1974. The toxicities of sewage effluents, industrial discharges and some chemical substances to brown trout *(Salmo trutta)* in the Trent River Authority area. *Wat. Pollut. Control*, 73, 396-405.

WQPB (WATER QUALITY PLANNING BRANCH). 1986. North Carolina water quality standards documentation: toxicity of fluoride to freshwater biota. Div. Environ. Manage., North Carolina Dept. Nat. Res. Commun. Devel. Rapport # 86-01. 29 p.

WRIGHT, D.A. 1977. Toxicity of fluoride to brown trout fry *(Salmo trutta)*. *Environ. Pollut.*, 12, 57-61.