

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI
COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAITRISE EN RESSOURCES RENOUVELABLES

PAR
JULIE SALESSE
B. Sc. chimie

ÉTUDE DE LA VARIABILITÉ DES CONCENTRATIONS DE
FLUORURES DANS DES PARCELLES D'ESSAIS

DÉCEMBRE 2008



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

REMERCIEMENTS

En premier lieu, je désire remercier Rio Tinto Alcan, Usine Alma pour ce projet ainsi que leur soutien financier au cours de ces années. Je remercie particulièrement M. Philippe Thibeault, M. Robert Desgagné, M. Jacques Bélanger et M. Éric Fraser du Centre Analytique pour leur support professionnel et technique. Je remercie également M. André Pichette, professeur à l'Université du Québec à Chicoutimi d'avoir accepté la supervision de ce projet et également et de m'avoir laissé beaucoup de latitude et d'autonomie dans sa réalisation. Je remercie également le personnel enseignant et technique du département des sciences fondamentales de l'Université du Québec à Chicoutimi pour leurs précieux conseils techniques et leur expertise professionnelle. Je tiens également à souligner la contribution du CÉGEP de Jonquière pour le prêt de matériel, particulièrement les départements de chimie et de biologie du collège. Je souligne également la contribution forte appréciée du centre de transfert technologique Agrinova et du laboratoire d'analyse Biolab.

En second lieu, ce projet n'aurait pu être mené à terme sans la présence, la patience et la compréhension de mon conjoint M. Richard Poirier. Je désire également souligner la contribution de ma famille, M. Jean-Marc Salesse, Mme. Johanne Doré et M. Jérôme Salesse, pour leur soutien constant et leurs encouragements tout au long de mes études. Un merci tout particulier à Mme Louise Doré pour son implication à titre de support moral et de son écoute au cours de ces années. Merci à vous tous, votre présence m'a permis de garder un équilibre dans l'atteinte des objectifs de ce projet.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
CHAPITRE I INTRODUCTION	1
1.1. Problématique	2
1.2. Revue de littérature	4
1.2.1. Fluor et fluorures	5
1.2.2. Les effets des fluorures sur la faune	8
1.2.3. Effets des fluorures sur la végétation	13
1.2.4. Effets des fluorures chez l'humain	17
1.2.5. Détermination analytique des fluorures	20
1.2.5.1. Échantillonnage des fluorures	21
1.2.5.2. Dosage des fluorures	22
1.3. Objectifs	23
1.3.1. Objectif général	23
1.3.2. Objectifs spécifiques	23
CHAPITRE II MATÉRIEL ET MÉTHODES	24
2.1. Choix des sites	25
2.2. Choix des céréales et des plantes fourragères	25
2.3. Dispositifs expérimentaux et paramètres analytiques	26
2.3.1. Analyses laboratoire	26
2.3.1.1. Appareillage	28
2.3.1.2. Réactifs et étalons	28
2.3.1.3. Protocole d'analyse	29
2.3.1.4. Calcul et expression des résultats	29
2.3.2. Analyses statistiques	30
CHAPITRE III RÉSULTATS ET DISCUSSION	31
3.1. Échantillonnage	32
3.2. Méthode d'analyse	32
3.3. Analyses statistiques	34
3.4. Facteurs environnementaux	46
CHAPITRE IV CONCLUSION GÉNÉRALE	48
4.1. Conclusion	49
BIBLIOGRAPHIE	51
ANNEXES	62

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 1. Modèle d'explication des variations des concentrations des fluorures	4
Figure 2. Cycle des fluorures dans la biosphère	6
Figure 3. Facteurs déterminant l'action et le cheminement des fluorures dans une plante	15
Figure 4. Absorption des fluorures ingérés par l'alimentation chez un adulte	18
Figure 5. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2005 sur le site 2 pour la méthode par fusion	35
Figure 6. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2005 sur le site 2 pour la méthode par combustion	35
Figure 7. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2005 sur le site 3 pour la méthode par fusion	36
Figure 8. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2005 sur le site 3 pour la méthode par combustion	36
Figure 9. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2005 sur le site 2 pour la méthode par fusion	37
Figure 10. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2005 sur le site 2 pour la méthode par combustion	37
Figure 11. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2005 sur le site 3 pour la méthode par fusion	38
Figure 12. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2005 sur le site 3 pour la méthode par combustion	38
Figure 13. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2006 sur le site 2 pour la méthode par fusion	39
Figure 14. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2006 sur le site 2 pour la méthode par combustion	39
Figure 15. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2006 sur le site 3 pour la méthode par fusion	40
Figure 16. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2006 sur le site 3 pour la méthode par combustion	40
Figure 17. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2006 sur le site 2 pour la méthode par fusion	41
Figure 18. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2006 sur le site 2 pour la méthode par combustion	41
Figure 19. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2006 sur le site 3 pour la méthode par fusion	42
Figure 20. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2006 sur le site 3 pour la méthode par combustion	42
Figure 21. Émissions de HF gazeux (kg HF/tonne d'aluminium produites) aux événements de toits et au centre de traitement des gaz (CTG) de l'Usine Alma	47

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1. Concentration naturelle des fluorures dans l'environnement	7
Tableau 2. Concentrations de fluorures à respecter dans le fourrage	8
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	10
Tableau 4. Rapport entre la concentration des fluorures dans la nourriture des animaux et l'apparition de diverses altérations chez le bétail	11
Tableau 5. Seuil de tolérance en fluorures dans le régime alimentaire des animaux domestiques	12
Tableau 6. Concentration en fluorures dans les os des troupeaux de la ferme Mistook	13
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	20
Tableau 8. Choix des cultures céréalières et fourragères	25
Tableau 9. Résumé des dispositifs expérimentaux et des paramètres analytiques	26
Tableau 10. Analyse de variance pour les cultures céréalières de 2005 en fonction des sites	43
Tableau 11. Analyse de variance pour les cultures fourragères de 2005 en fonction des sites	43
Tableau 12. Analyse de variance pour les cultures céréalières de 2006 en fonction des sites	44
Tableau 13. Analyse de variance pour les cultures fourragères de 2006 en fonction des sites	44
Tableau 14. Analyse de variance pour les céréales du site 2 en fonction des années	45
Tableau 15. Analyse de variance pour les céréales du site 3 en fonction des années	45
Tableau 16. Analyse de variance pour les cultures fourragères du site 2 en fonction des années	45
Tableau 17. Analyse de variance pour les cultures fourragères du site 3 en fonction des années	46

LISTE DES ANNEXES

	Page
Annexe I. Accumulation des fluorures chez certains vertébrés terrestres	63
Annexe II. Sensibilité relative aux fluorures atmosphériques de certaines espèces végétales présentes au Québec	63
Annexe III. Distribution des fluorures en $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dans la neige au Saguenay-Lac-Saint-Jean en mars 1978	64
Annexe IV. Répartition des teneurs en fluorures totaux pour 344 échantillons de neige prélevés en mars 1978 au Saguenay-Lac-Saint-Jean	65
Annexe V. Schéma interne de la bombe à combustion Parr TM	66
Annexe VI. Modèle de fonctionnement d'un analyseur de fluorures de type Technicon TM	67

CHAPITRE I
INTRODUCTION

1.1 Problématique

La production d'aluminium représente pour la région du Saguenay-Lac-Saint-Jean une pierre angulaire pour le développement régional. L'agriculture est un secteur primordial depuis les débuts du développement régional et le demeure. Or, ces deux secteurs doivent cohabiter et coordonner leurs activités afin de ne pas se nuire mutuellement, mais bien de croître simultanément. C'est dans cette perspective que Rio Tinto Alcan - Usine Alma travaille avec l'organisme Agrinova établit à Alma.

Or, les opérations d'une aluminerie comportent également certains désavantages, comme l'émission de fluorures dans l'atmosphère. Ce type d'émissions peut, à de fortes concentrations, nuire au bon fonctionnement de l'exploitation des terres agricoles situées à proximité des alumineries. Bien que plusieurs correctifs aient été apportés au fil des ans, en fonction de l'accroissement des connaissances scientifiques, il n'en demeure pas moins que les émissions de fluorures font parties intégrantes des opérations industrielles des alumineries québécoises et internationales. À partir de ce contexte, quelles mesures sont possibles à mettre en place pour favoriser l'exploitation des terres agricoles voisines des alumineries ?

Tout d'abord, il est primordial de connaître les impacts des fluorures pour les agriculteurs. L'émission de fluorures provient du procédé d'électrolyse en soi (MANAHAN 2005). L'acide fluorhydrique (HF) est le composé majoritaire et il est formé par la réaction des électrolytes avec l'hydrogène provenant des anodes (L'VOV, POLZIK et al. 2005). Ces fluorures se retrouvent dans l'air sous formes gazeuses ou particulaires et se déposent dans les environs. De manière normale, le fluor est présent en quantité constante dans toutes les espèces végétales. Toutefois, en zone industrielle, la concentration de fluor peut augmenter de manière considérable dans la végétation. Ainsi, certaines espèces végétales sont plus sensibles que d'autres à la présence de fluorures ce qui peut causer de très lourdes pertes au niveau agricole (PICHE 1972). En effet, une trop grande consommation de matière végétale contenant un niveau élevé de fluor entraîne une intoxication chronique chez les ruminants, c'est-à-dire la fluorose. Cette maladie se

manifeste via une usure inégale des molaires et des lésions à la mâchoire : les incisives se couvrent de taches noires et tombent alors que les os s'épaississent et se ramollissent (PICHE 1972). L'animal a donc de la difficulté à s'alimenter correctement, il s'affaiblit et peut même mourir s'il n'est pas changé de milieu. Puisque certaines espèces végétales sont plus sensibles que d'autres, il faut donc déterminer quelles cultures sont à privilégier pour les terres aux environs de l'usine. De plus, les producteurs agricoles qui utilisent ces terres désirent réintroduire la rotation des cultures (cultures céréalières et cultures fourragères) pour la santé des sols à long terme ainsi que pour l'alimentation des ruminants. Or, il est bien connu que les fourrages accumulent une plus grande quantité de fluorures dans leurs feuillages que les céréales dans leurs grains (PICHE 1972). Donc, le risque de fluorose pour les animaux est plus grand avec les cultures fourragères.

Ainsi, avant d'autoriser les producteurs agricoles à cultiver des fourrages, il était nécessaire de vérifier les concentrations réelles en fluorures dans les plantes agricoles cultivées à proximité de l'usine. Par le fait même, la sensibilité de différentes plantes agricoles aux fluorures est évaluée et un plan de rotation des cultures pourra être introduit. Pour ce faire Agrinova a mis en place un projet d'étude sur des parcelles d'essais d'accumulation de fluorures. Or, suite aux premières données recueillies, un questionnement s'impose. En effet, on remarque dans les données fournies que pour un même site de culture, les concentrations en fluorures varient de manière considérable d'une répétition à l'autre. Cette tendance est encore plus évidente pour la culture des fourrages que celle des céréales. Bien sûr, des facteurs météorologiques et environnementaux entrent en ligne de compte. Toutefois, l'écart des concentrations entre les répétitions laisse présager que la méthode de mesure sélectionnée, incluant l'échantillonnage et l'analyse, est à valider. La figure 1 propose un modèle d'explication pour les variations des concentrations de fluorures observées.

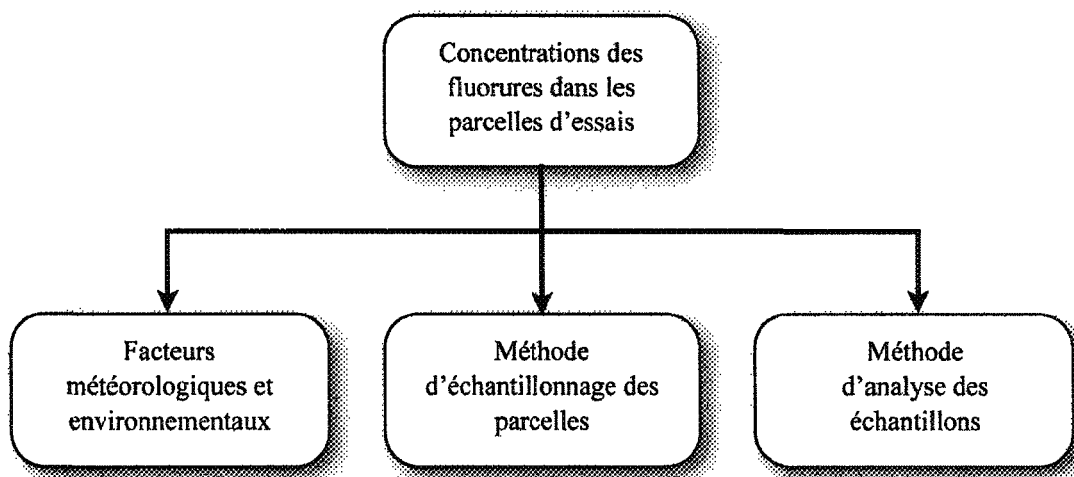


Figure 1. Modèle d'explication des variations des concentrations des fluorures

1.2 Revue de littérature

En 2006 au Saguenay-Lac-Saint-Jean, il s'est produit 82,1 kilotonnes (kt) d'avoine, 46,3 kt d'orge et 240,3 kt de foin cultivé.¹ Il s'est également produit 404 000 tonnes d'aluminium en 2006 chez Rio Tinto Alcan - Usine Alma. Donc, inutile de rappeler l'importance de ces deux secteurs au niveau économique régional. Toutefois, ces deux domaines d'activités se doivent de consolider leurs efforts afin de veiller à ce qu'ils survivent, croissent et évoluent de façon durable dans l'avenir. Comme il est mentionné ci-dessus, l'exploitation d'une aluminerie comporte également des émissions de polluants qui peuvent, selon le taux et la charge de ces émissions, nuire à l'exploitation des terres agricoles avoisinantes. Voyons maintenant en détail les caractéristiques principales du fluor et des fluorures ainsi que les différents effets du fluor sur la faune, la végétation, l'homme et son environnement. Par la suite, il sera question des différentes études réalisées sur les impacts des émissions de fluorures sur l'agriculture. Pour terminer cette brève revue littéraire, les différents phénomènes qui conduisent à l'observation de la variabilité dans l'échantillonnage seront abordés.

¹ http://www.stat.gouv.qc.ca/regions/profils/profil02/struct_econo/agriculture/cultures02.htm

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 énergétique 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%.

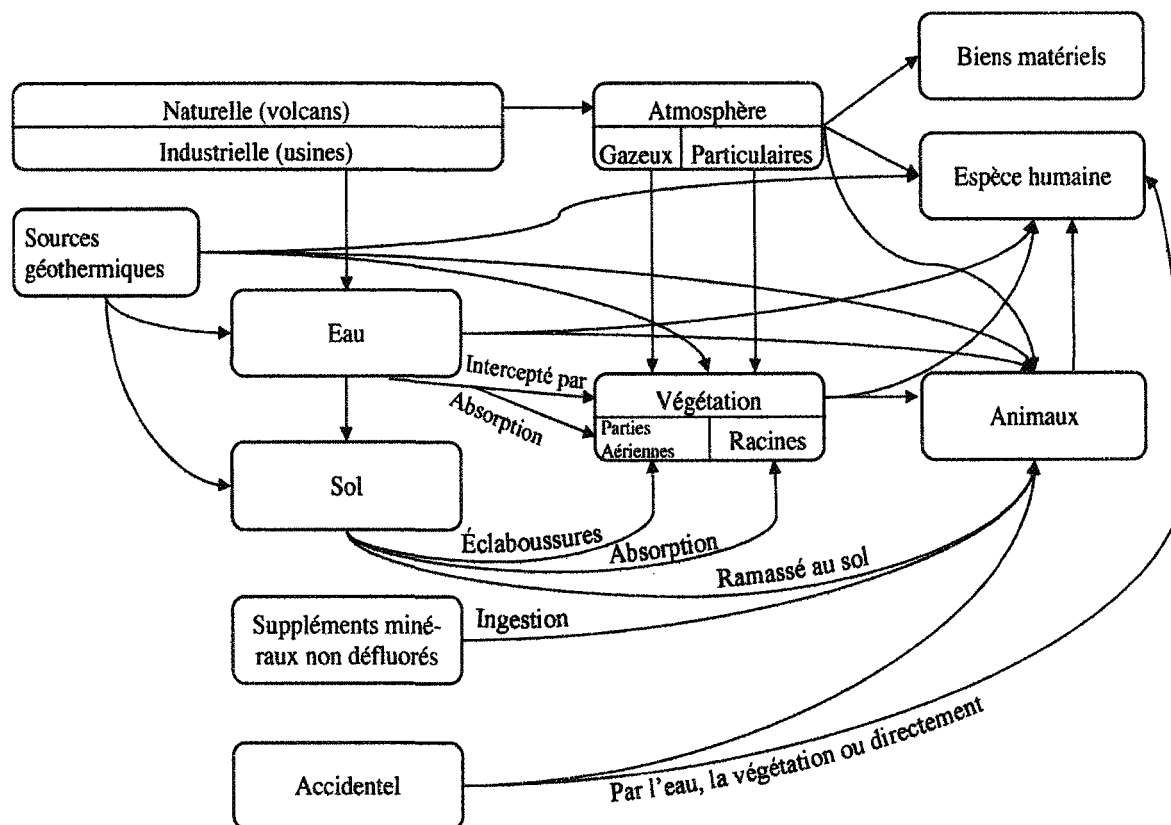


Figure 2. Cycle des fluorures dans la biosphère.²

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 rôisserie	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 importante 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 particulières solubles sont introduits en petite quantité par l'épiderme, la cuticule et les racines (QUÉBEC 1986). Les fluorures particuliers 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.

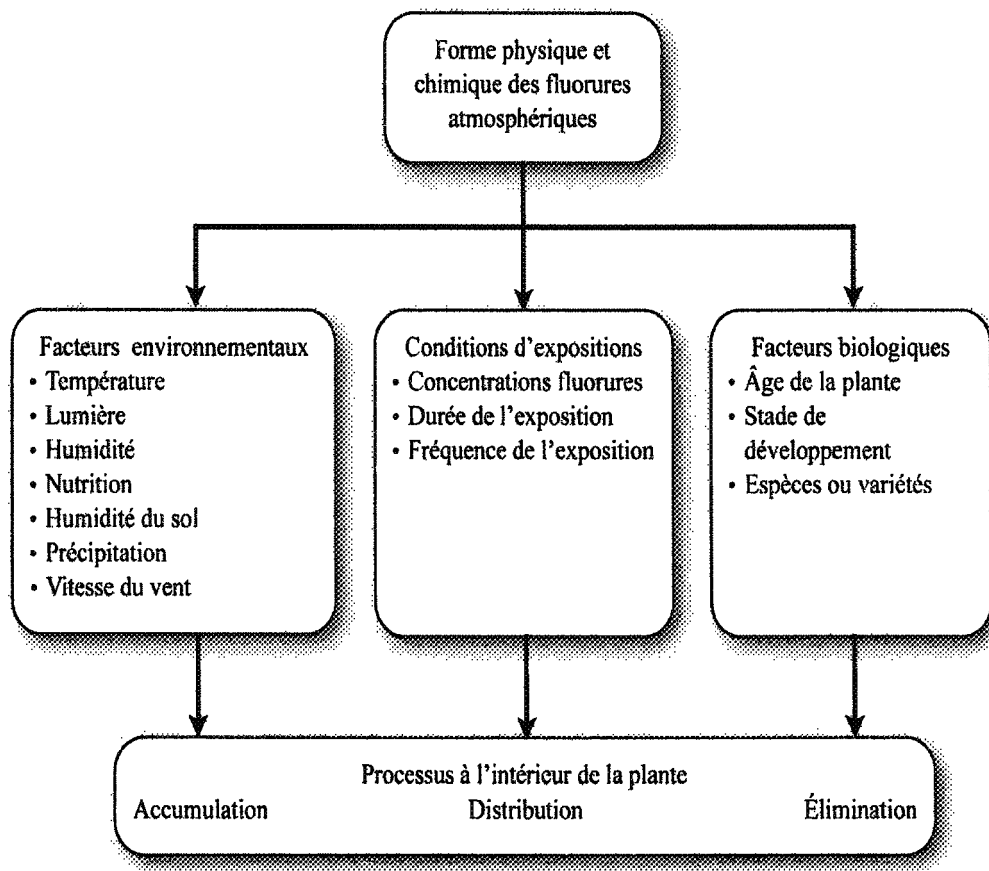


Figure 3. Facteurs déterminant l'action et le cheminement des fluorures dans une plante.³

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.

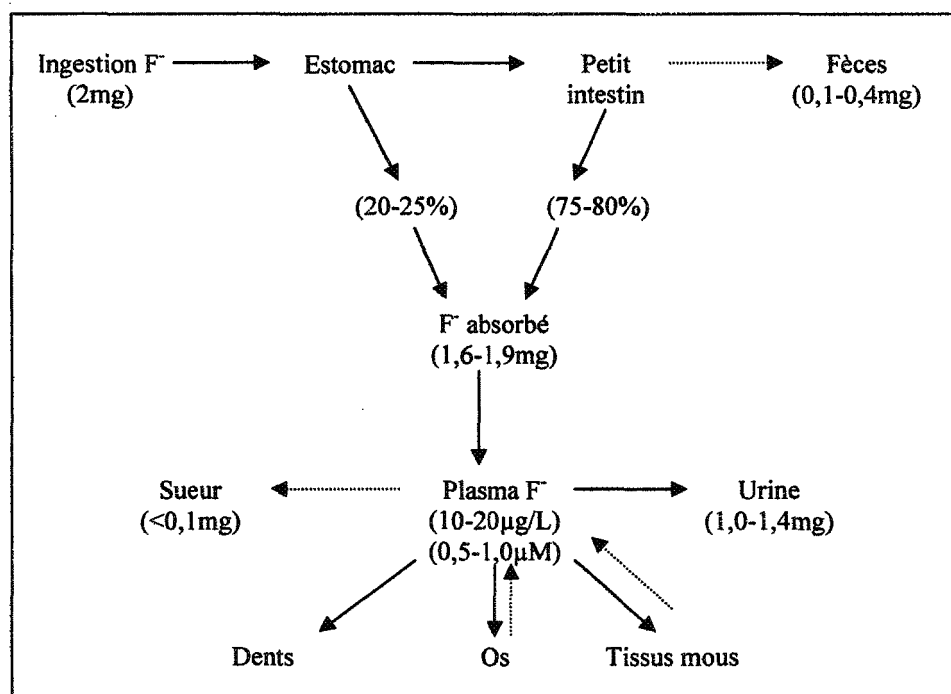


Figure 4. Absorption des fluorures ingérés par l'alimentation chez un adulte.⁴

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.

CHAPITRE II

MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 Choix des sites :

Une entente de confidentialité entre Agrinova et l'Usine Alma ne permet pas de divulguer l'emplacement exact des sites ni les résultats obtenus. Le protocole expérimental initial a été élaboré par Agrinova (AGRINOVA 2006) et il est résumé ci-dessous.

Le protocole expérimental comporte trois sites. Un site témoin en serre est utilisé afin de déterminer la différence d'accumulation des fluorures dans les plantes avec celle des sites situés dans l'environnement de l'aluminerie. Deux autres sites sont implantés sur des terres cultivées. L'un des deux sites est implanté à l'intérieur de la courbe de concentration 0,40 µg de HF par m³ d'air ambiant. Ce qui correspond à un site plus à risque d'accumulation de fluorures. L'autre site est situé à l'extérieur de cette courbe et représente un risque moins élevé en fonction de la distance qui le sépare de l'aluminerie et de la direction des vents dominants. De plus, afin de réduire les variations entre les deux sites de cultures, ils ont été sélectionnés en fonction de leurs caractéristiques pédologiques et de leurs antécédents cultureux semblables. De même, ils sont représentatifs de la zone d'étude.

2.2. Choix des céréales et des plantes fourragères

Le choix des espèces végétales a été fait en fonction des recommandations de semences de Nutrinor qui tient compte des réalités locales, c'est-à-dire le climat et l'utilisation envisagée des espèces. Les espèces sélectionnées sont énumérées dans le tableau 8.

Tableau 8. Choix des cultures céréalières et fourragères.

Céréales	Plantes fourragères
- Avoine <i>Triple Crown</i> , (<i>Avena Sativa</i>)	- Luzerne <i>Gibraltar</i> (<i>Medicago sativa</i>),
- Orge à six rangs <i>Chapais</i> . (<i>Hordeum vulgare</i>)	- Trèfle rouge <i>Kvarta</i> (<i>Trifolium pratense</i>),
	- Fléoles des prés <i>AC Alliance</i> (<i>Phleum pratense</i>),
	- Raygrass <i>Ajax</i> (<i>Lolium spp.</i>).

2.3 Dispositifs expérimentaux et paramètres analytiques

Les dispositifs expérimentaux et les paramètres analysés élaborés initialement par AGRINOVA (2006) sont résumés au tableau 9.

Tableau 9. Résumé des dispositifs expérimentaux et des paramètres analytiques.

Paramètre	Céréales	Plantes fourragères
Préparation du sol	Homogénéisation	Homogénéisation
Semis	Manuel avec homogénéisation	Manuel avec homogénéisation
Nombre de répétition	4	4
Dispositifs expérimentaux	Parcelle de 1,5 m x 3 m distancée de 1m	Parcelle de 1,5 m x 3 m distancée de 1m
Distribution des parcelles	Aléatoire	Aléatoire
Orientation des parcelles	Nord – Sud	Nord - Sud
Variables analysées	Fluorures totaux grains et tige	Fluorures totaux parties aériennes
Échantillonnage des parcelles	Échantillon composite de 10 plants lorsque les grains sont à maturation	Échantillon composite de 10 plants prélevé à l'été de la seconde saison.

2.3.1. Analyses laboratoire

La méthode d'analyse sélectionnée comme méthode parallèle est celle du CEAEQ qui s'intitule : *Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation* (QUÉBEC 2004). Cette méthode a été sélectionnée car elle représente une alternative comparable en termes de précision et de domaine d'application à la méthode employée en premier lieu pour l'analyse des concentrations de fluorures dans la végétation. La méthode initiale, dite par fusion, est une méthode élaborée par le Centre de Recherche et Développement de Rio Tinto Alcan. Il est impossible de divulguer les spécifications

techniques de cette méthode car elle appartient à Rio Tinto Alcan. Par ailleurs la méthode employée pour cette étude, dite méthode par combustion, est la méthode de référence du CEAEQ. D'abord, l'échantillon est séché, puis moulu pour passer au travers d'un tamis de 150 μm . ensuite l'échantillon est oxydé par combustion dans une bombe calorimétrique contenant de l'oxygène sous pression. Les fluorures libérés par la combustion sont absorbés dans une solution d'acide sulfurique. Un schéma de la bombe à combustion est disponible à l'annexe V. Par la suite, les fluorures de l'échantillon sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures. Un schéma du principe de fonctionnement d'un analyseur de fluorures est disponible à l'annexe VI. Les principales caractéristiques de la méthode sont énumérées ci-dessous (CEAEQ 2006) :

- Le domaine d'application se situe entre 2,0 et 80 mg/kg F pour les tissus végétaux.
- La distillation des échantillons lors du dosage élimine la plupart des interférences présentes.
- La limite de détection pour les fluorures totaux est de 2,0 mg/kg F dans les échantillons végétaux
- La limite de quantification est de 6,9 mg/kg F dans les échantillons végétaux.
- La pente obtenue lors du dosage est d'environ 180 unités.
- La réplicabilité d'une série de mesure pour les fluorures totaux dans les échantillons de végétation est de $\pm 0,7$ mg/kg F à une concentration de 8,5 mg/kg.
- La répétabilité d'une série de mesures pour les fluorures totaux est de ± 2 mg/kg F à une concentration de 43 mg/kg F.
- Lors d'essais ($n=10$) à une concentration de 45 mg/kg F pour les échantillons végétaux, l'erreur relative a été de 3,6 % (justesse de 96,4 %) pour les fluorures totaux.
- Lors d'essais, le taux de récupération des fluorures totaux dans les tissus végétaux par cette procédure a été de 101 %.

2.3.1.1. Appareillage

- Étuve à une température de $105\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Moulin de marque Wiley muni d'un tamis de $420\text{ }\mu\text{m}$
- Étuve à une température de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Balance analytique dont la sensibilité est de $0,1\text{ mg}$
- Bombe calorimétrique à oxygène de 300 ml de marque Parr avec support pour la bombe, boîte de mise à feu et bain d'eau pour refroidir et bonbonne d'oxygène.
- Agitateur mécanique
- Agitateur à vortex
- Système automatisé pour le dosage des fluorures, incluant :
 - échantillonneur;
 - pompe péristaltique;
 - bain chauffant pour la distillation;
 - système pour la réaction;
 - colorimètre muni de filtres de longueur d'onde de 620 nm et d'une cellule de 50 mm ;
 - enregistreur.

2.3.1.2. Réactifs et étalons

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont exempts de fluorures. L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons est de l'eau distillée..

- Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- Huile minérale pour le bain de distillation (CAS n° 8042-47-5)
- Fluorure de sodium, NaF (CAS n° 7681-49-4)
- Acide acétique, CH_3COOH (CAS n° 64-19-7)

- Hydroxyde d'ammonium, NH_4OH (CAS n° 1336-21-6)
- Acétate de sodium, $\text{CH}_3\text{COONa} \bullet 3\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 6131-90-4)
- Nitrate de lanthane, $\text{La}(\text{NO}_3) \bullet 6\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10277-43-7)
- Acétone, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (CAS n° 67-64-1)
- Butanol tertiaire (CAS n° 75-65-0)
- Alizarin complexone (CAS n° 3952-78-1)
- Éthylène diamine tétracétate de sodium, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10378-23-1)
- Brij-35® (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)

2.3.1.3. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie », (CEAEQ, 2007), sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.) Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

2.3.1.4. Calcul et expressions des résultats

La courbe est linéaire pour des concentrations entre 0,01 et 1,00 mg/l F. Pour la lecture des résultats, une courbe est tracée en mesurant la hauteur des pics obtenus. Les résultats de l'échantillon sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - D) \times V \times F}{B}$$

C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/kg)

A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l)

D : concentration des fluorures dans la solution témoin (mg/l)

B : poids d'échantillon utilisé (g)

V : volume final de l'échantillon (ml)

F : facteur de dilution

2.3.2. Analyses statistiques

L'analyse graphique des distributions est effectuée à partir des graphiques en boîte de Tuckey. Ce type d'analyse permet de reconnaître visuellement les différences significatives entre les distributions des concentrations de fluorures entre deux méthodes d'analyses de laboratoire différentes.

De plus, l'analyse de variance à deux facteurs avec répétition d'expérience est employée afin d'identifier les effets statistiques entre les cultures en fonction des années et du site de cultures. De même elle permet de déceler les différences entre la méthode par fusion, initialement employée lors de l'étude de départ, et la méthode par combustion sélectionnée pour cette étude. Ce type d'analyse statistique compare les variances entre les échantillons pour un coefficient de sécurité α ($\alpha=0,05$). On vérifie que le $F_{\text{expérimental}}$ est plus grand que le $F_{\text{théorique}}$ selon des tables statistiques établies en fonction des degrés de liberté. Ces analyses sont effectuées de manière informatique par le logiciel mathématique ExcelTM.

CHAPITRE III

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Une entente de confidentialité avec Agrinova et Rio Tinto - Usine Alma ne permet pas de divulguer les résultats des concentrations de fluorures obtenus au cours de ce projet. C'est pourquoi les figures 5 à 20 ne comportent pas d'axes graduées ni d'unités de mesures. Toutefois les principales conclusions et les plus importantes sont présentées au cours de cette section.

3.1. Échantillonnage

Bien que la méthode employée pour récolter les échantillons de végétation respecte les critères établis par la méthode d'échantillonnage employée (ALCAN 1999), il est possible de remarquer un biais dans le processus d'échantillonnage. En effet, les certificats d'analyses fournis par le laboratoire qui a effectué les analyses par fusion démontre que certains échantillons de 2005 n'ont pas été récoltés à la même date. Ainsi, on peut supposer que certains échantillons à l'intérieur d'un même site et d'une même parcelle ont sans doute subi des traitements différents. Cela confirme ce que la littérature consultée mentionne, c'est-à-dire que la concentration en fluorure varie en fonction du moment et de la journée de récolte (P.N.U.E. 1985) et que la récolte ainsi que la manipulation des échantillons sont les étapes où les erreurs introduites sont les plus importantes. Donc, le délai entre l'échantillonnage sur les sites de cultures explique une des causes de variation dans les premiers résultats analytiques obtenus.

3.2. Méthode d'analyse

Les premières analyses effectuées sur les sites de l'année 2005, selon la méthode par fusion (ALCAN 1999), démontre une très grande variabilité dans les résultats voir figures 5, 7, 9, 11, 13, 15, 17 et 19. Suite à l'observation de l'état physique des échantillons lors de la réception de ces derniers, il est possible de constater que les échantillons de végétation ne possèdent pas tous la même granulométrie. Pour pallier à cette problématique, les échantillons ont tous été broyés et tamisés, sur tamis 150 μm , afin de les rendre homogènes.

De plus, suite à l'analyse des échantillons à l'aide de l'approche analytique par combustion (QUÉBEC 2004), il est possible de remarquer que les concentrations de fluorures ont grandement diminuées, voir figures 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 et 20.. Ceci pourrait être dû au fait que les échantillons ont peut être été altérés lors de leur préservation. Par ailleurs, il se peut qu'une certaine quantité de fluorures aient été libérées lors de la seconde étape de séchage et de broyage. Toutefois, les concentrations de fluorures mesurées au cours de la seconde analyse sont extrêmement moins variables d'une répétition à l'autre et d'un site à l'autre. La méthode par combustion permet donc d'augmenter la reproductibilité et la répétabilité des mesures. Les concentrations obtenues à l'aide de cette méthode démontrent également une diminution sur la variance et l'écart type pour une même série d'échantillons. Les concentrations moyennes des répétitions pour chaque espèce sont également beaucoup plus regroupées et similaires d'une espèce à l'autre. Toutefois, les concentrations mesurées sont relativement similaires qu'il soit question des cultures céréalières ou fourragères.

Il est possible de constater à partir des résultats sur les concentrations de fluorures pour la méthode analytique par combustion que trois échantillons ont une concentration élevée en fluorures par rapport à la moyenne. Pour l'année 2005 il s'agit du troisième échantillon d'avoine sous forme grains du site 2 et du second réplicat de la fléole également du site 2. En ce qui concerne les échantillons de 2006, un seul possède une concentration élevée, c'est-à-dire le premier échantillon d'avoine sous la forme tige. Ces données exceptionnelles ont été considérées dans les analyses, car il n'existe pas de raison a priori ni a posteriori de les éliminer selon Quinn (QUINN and KEOUGH 2002). Ces divergences de concentrations s'expliquent soient par une contamination de l'échantillon de départ ou bien du liquide après combustion ou encore d'une mauvaise combustion.

3.3. Analyses statistiques

Les conditions d'application des analyses statistiques ont été vérifiées selon Quinn et Keough (QUINN and KEOUGH 2002). Les analyses graphiques des distributions des quartiles effectuées à partir des graphiques en boîtes de Tukey, figure 5 à 20, démontrent que la distribution des concentrations de fluorures de la seconde méthode par combustion sont moins étendues que les distributions pour la méthode par fusion initialement employée. Ces distributions constituent également une distribution normale. À titre indicatif, l'axe des ordonnées pour la méthode par fusion initialement employée est étalé sur une plage numérique trois fois plus grande que celle de la seconde méthode. Il est possible de visualiser que certaines distributions sont également peu étendue en raison des répétitions dont les concentrations sont identiques peu importe la méthode employée. Par ailleurs, en ce qui concerne la méthode par fusion, les concentrations dont les répétitions sont identiques équivalent à la limite de détection de la méthode. Ce phénomène n'est pas observé pour la seconde méthode employée c'est-à-dire celle par combustion. Il est possible de constater graphiquement que les distributions des concentrations en fluorures sont variables d'une espèce à l'autre autant pour les céréales que pour les cultures fourragères.

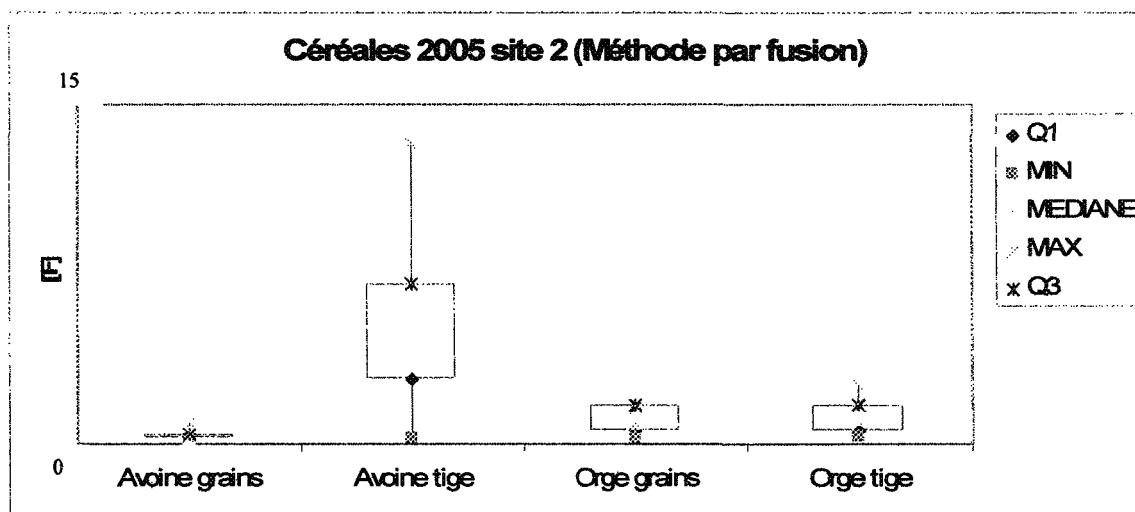


Figure 5. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2005 sur le site 2 pour la méthode par fusion.

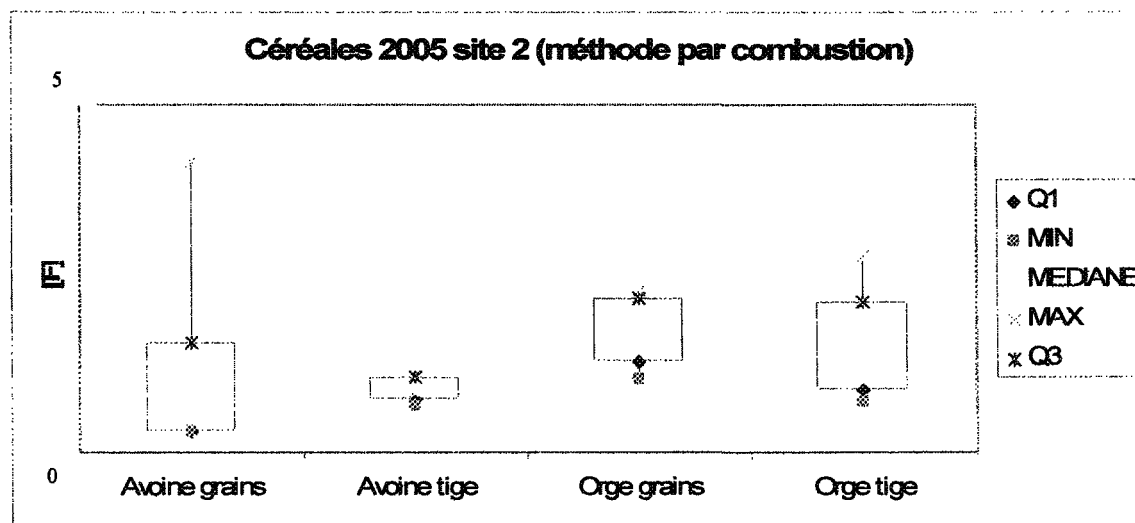


Figure 6. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2005 sur le site 2 pour la méthode par combustion.

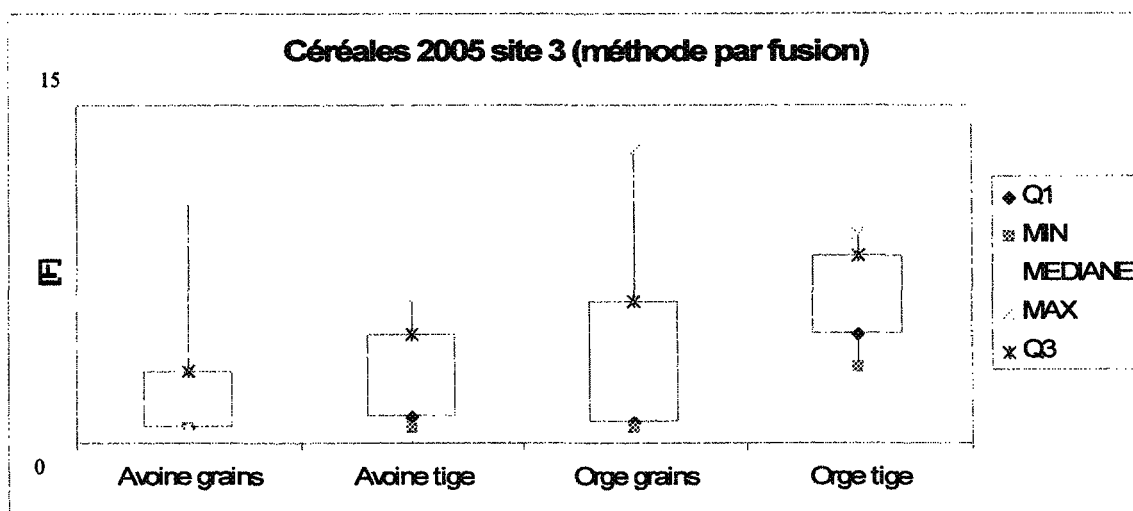


Figure 7. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2005 sur le site 3 pour la méthode par fusion.

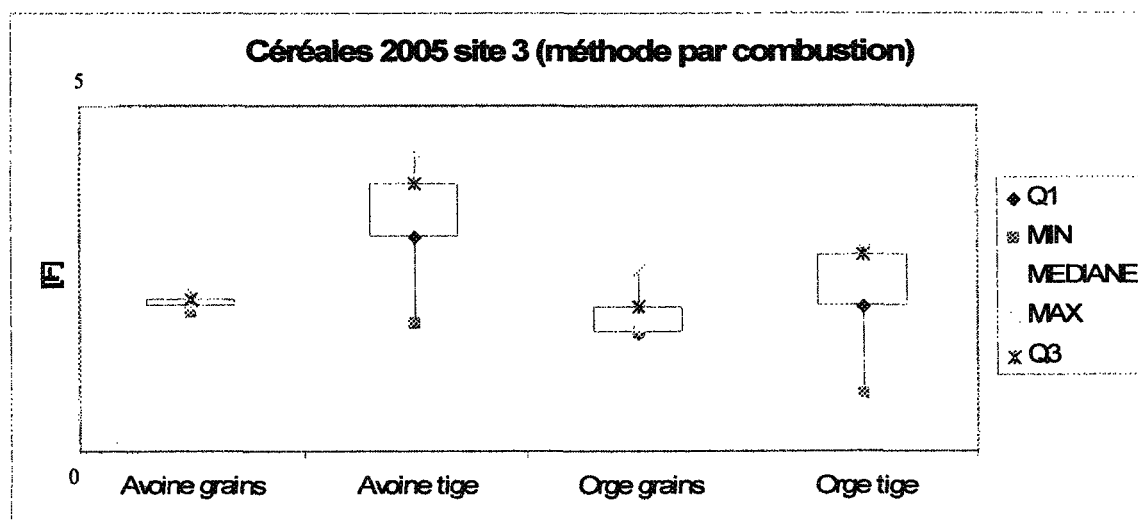


Figure 8. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2005 sur le site 3 pour la méthode par combustion.

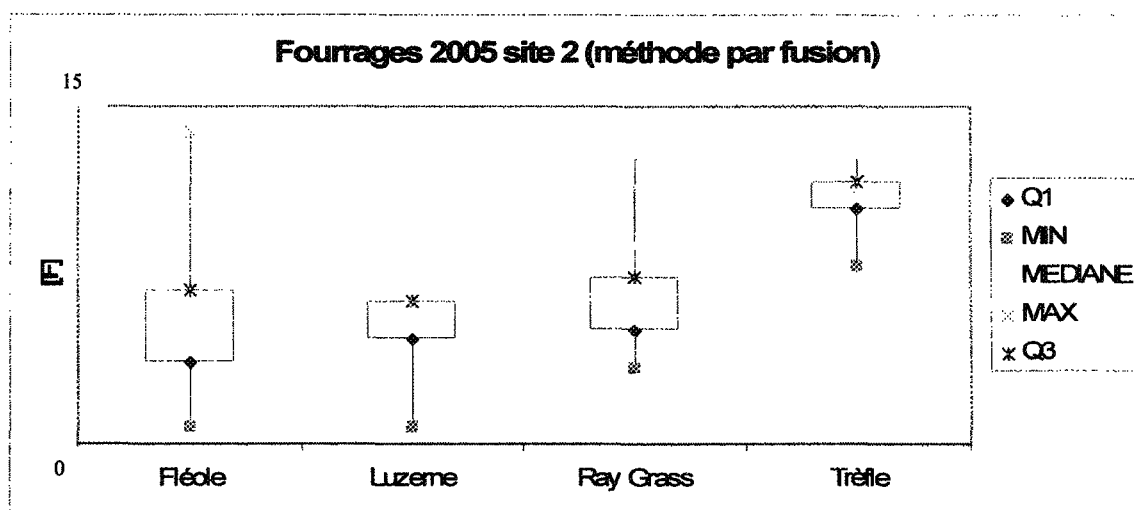


Figure 9. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2005 sur le site 2 pour la méthode par fusion.

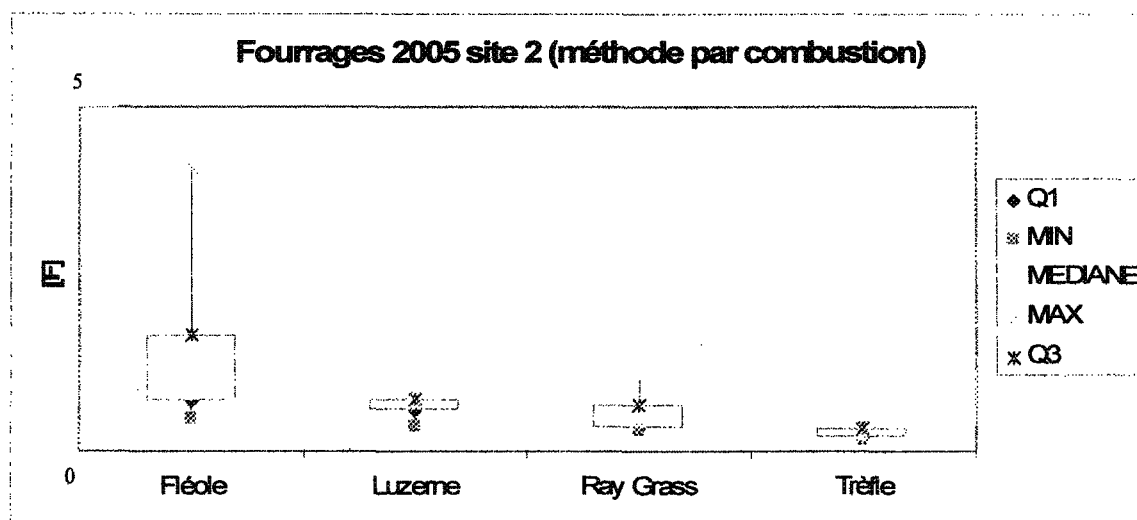


Figure 10. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2005 sur le site 2 pour la méthode par combustion.

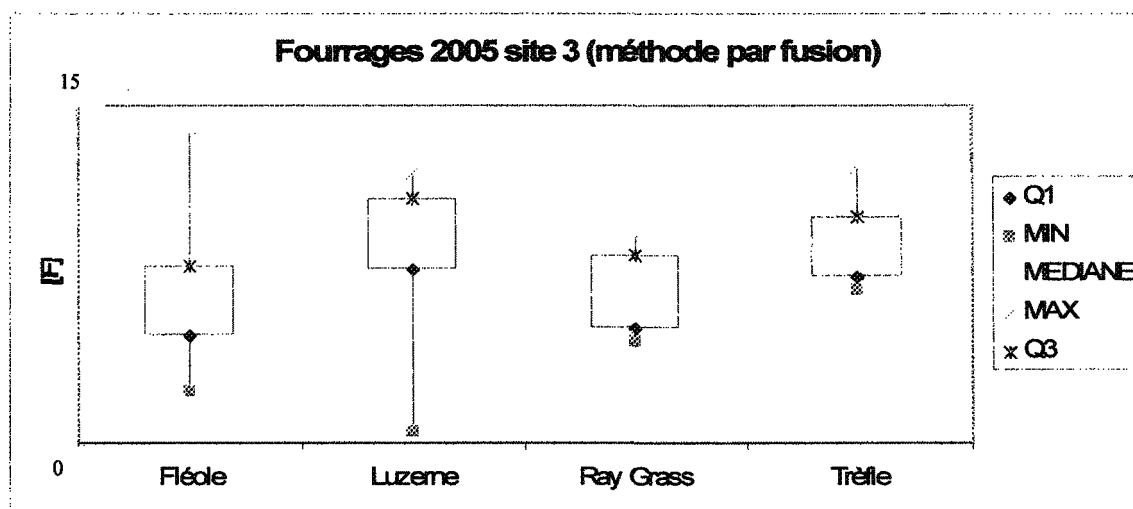


Figure 11. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2005 sur le site 3 pour la méthode par fusion.

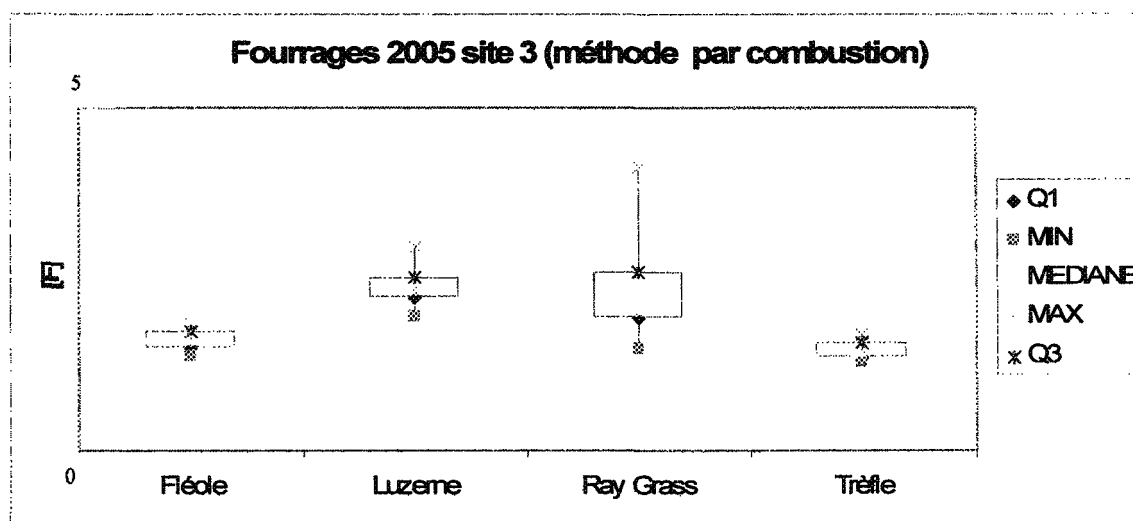


Figure 12. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2005 sur le site 3 pour la méthode par combustion.

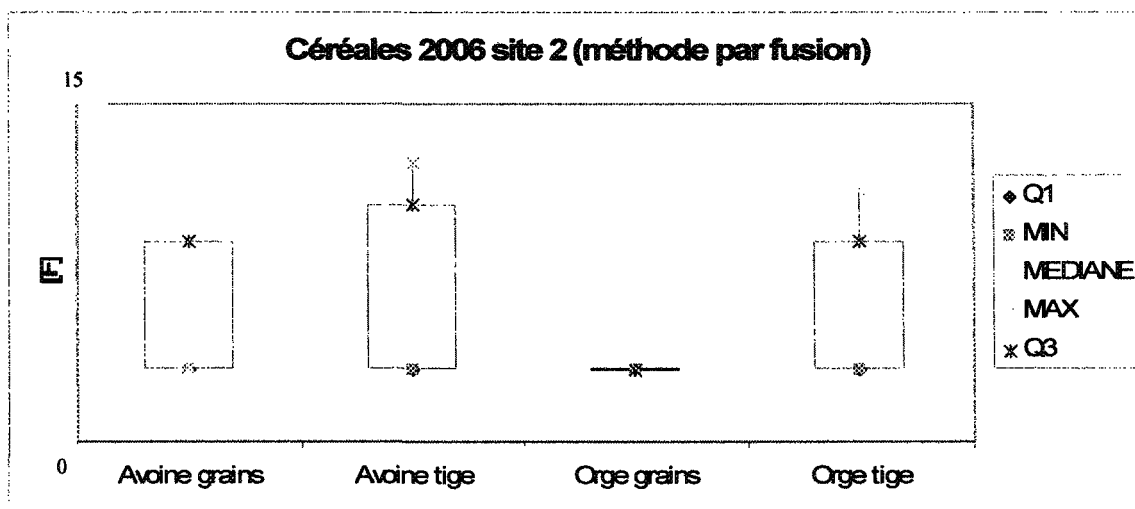


Figure 13. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2006 sur le site 2 pour la méthode par fusion.

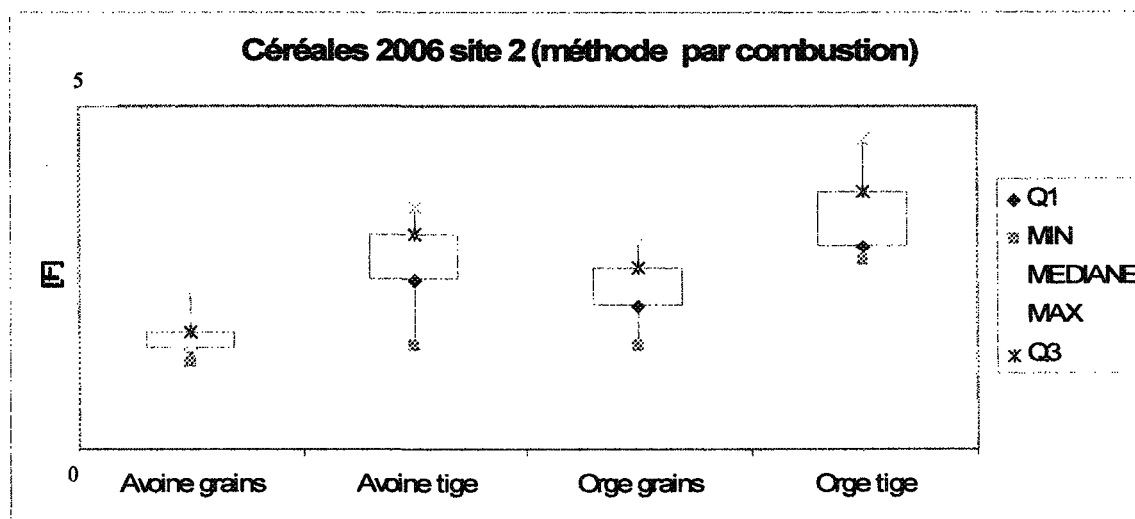


Figure 14. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2006 sur le site 2 pour la méthode par combustion.

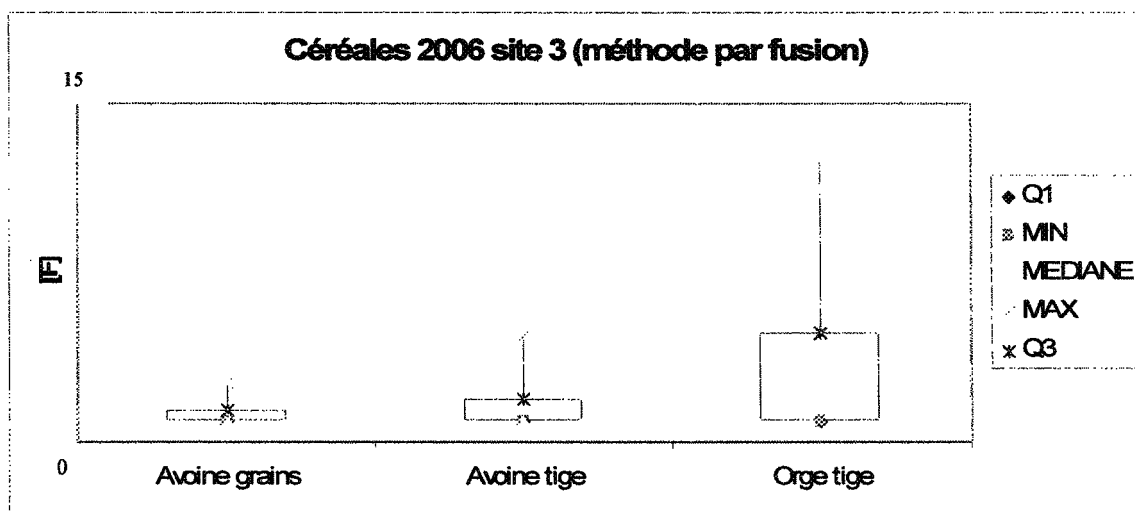


Figure 15. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2006 sur le site 3 pour la méthode par fusion.

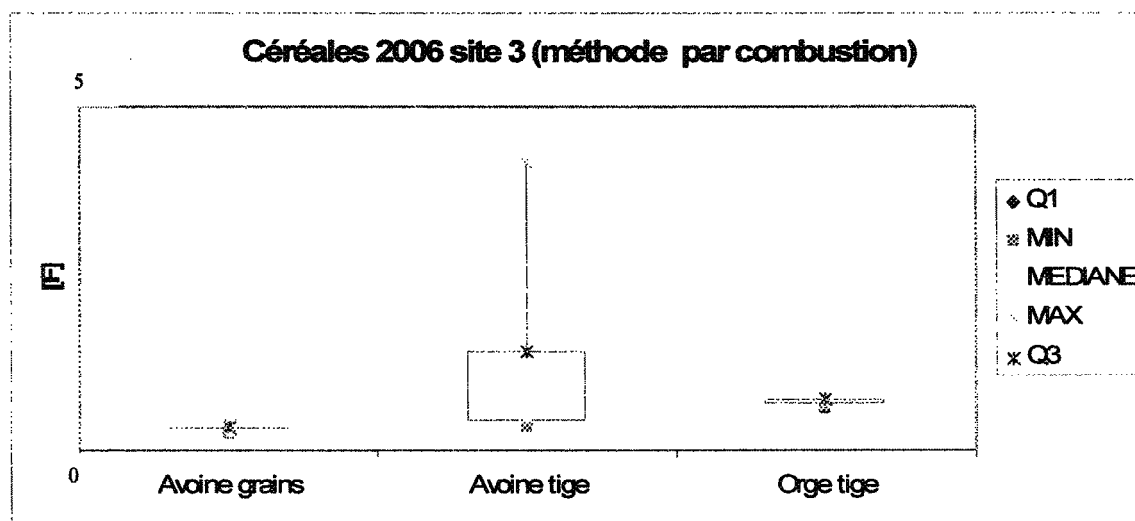


Figure 16. Distribution des concentrations de fluorures pour les céréales cultivées en 2006 sur le site 3 pour la méthode par combustion.

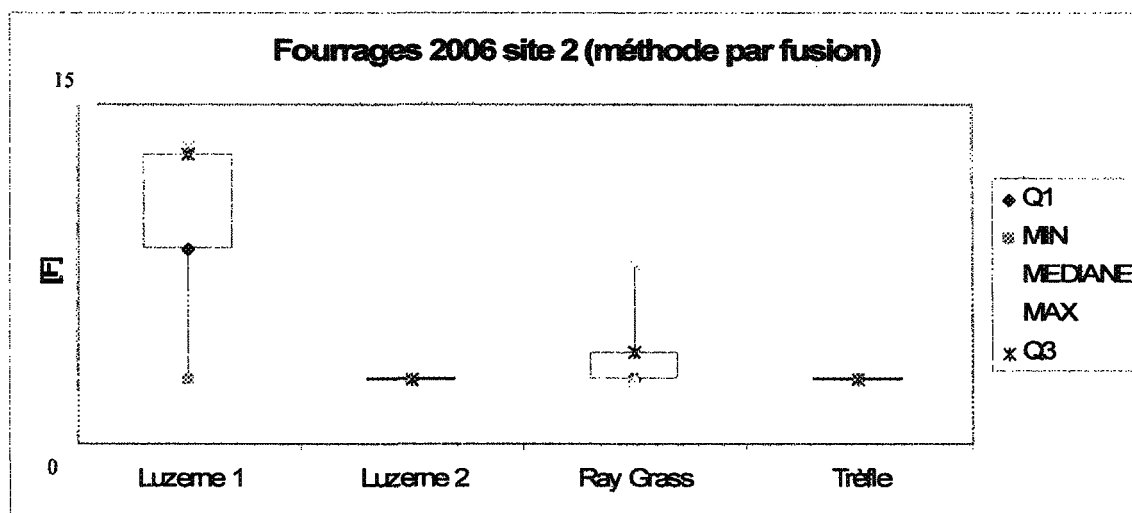


Figure 17. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2006 sur le site 2 pour la méthode par fusion.

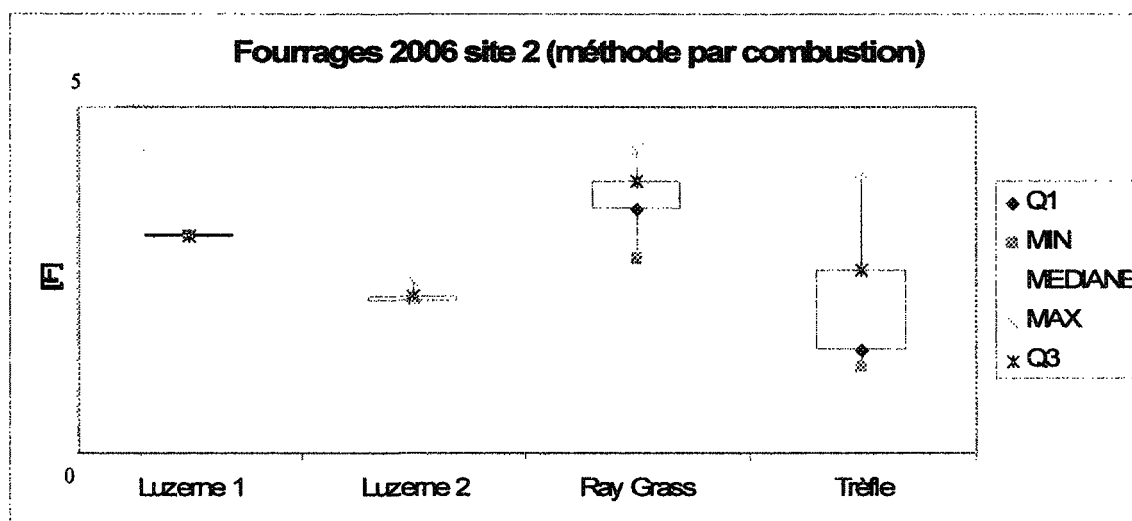


Figure 18. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2006 sur le site 2 pour la méthode par combustion.

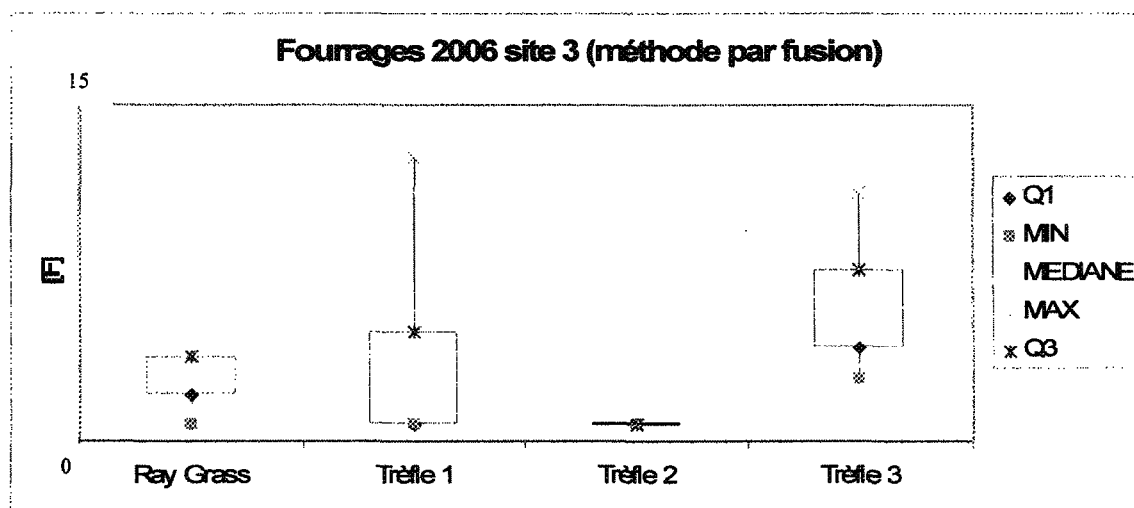


Figure 19. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2006 sur le site 3 pour la méthode par fusion.

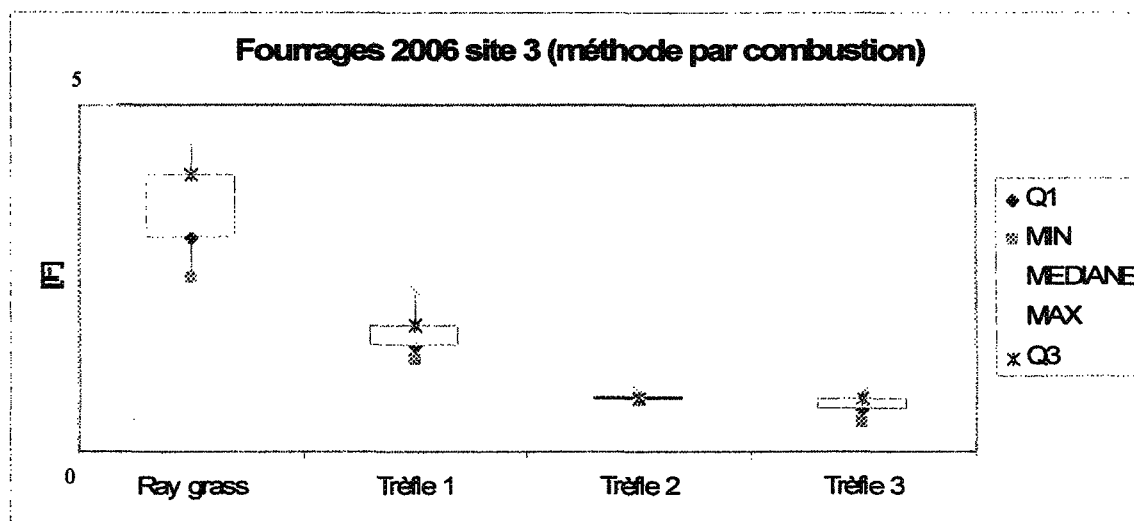


Figure 20. Distribution des concentrations de fluorures pour les fourrages cultivées en 2006 sur le site 3 pour la méthode par combustion.

En ce qui concerne les analyses de variance à deux facteurs avec répétition d'expérience les résultats de la méthode par combustion sur l'influence des sites sur les cultures pour la même année ($\alpha = 0,05$) sont présentés aux tableaux 10 à 17. Pour les cultures céréalières effectuées au cours de l'année 2005, on remarque qu'il n'y a pas d'effet significatif entre l'orge et l'avoine peu importe la région de récolte (grains ou tige). Il n'y a pas non plus d'interaction entre les échantillons. Or, il y a un effet remarquable entre les sites de cultures ($F >$ valeur critique pour F). Bien que le site jugé a priori plus sensible est le moins sensible. Les résultats des cultures fourragères de l'année 2005 démontrent le même effet, c'est-à-dire une différence significative entre les sites de cultures mais aucun autre effet significatif entre les échantillons ni d'interaction entre les cultures fourragères.

Tableau 10. Analyse de variance pour les cultures céréalières de 2005 en fonction des sites

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Échantillon	0,75948	3	0,25316	0,28487	0,83582	3,00879
Colonnes	14,52686	1	14,52686	16,34660	0,00047	4,25968
Interaction	1,59992	3	0,53331	0,60011	0,62119	3,00879
A l'intérieur du groupe	21,32826	24	0,88868			
Total	38,21452	31				

Tableau 11. Analyse de variance pour les cultures fourragères de 2005 en fonction des sites

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Échantillon	2,59342	3	0,86447	1,55974	0,22502	3,00879
Colonnes	3,10105	1	3,10105	5,59512	0,02643	4,25968
Interaction	2,85740	3	0,95247	1,71851	0,18990	3,00879
A l'intérieur du groupe	13,30180	24	0,55424			
Total	21,85367	31				

Pour les cultures céréalières de l'année 2006, il a été impossible d'obtenir des échantillons d'orge en grains pour le site numéro trois. On remarque la même tendance que celle observée en 2005 pour les cultures céréalières, soit un effet statistique entre les

sites de cultures. Toutefois, les cultures fourragères de 2006 démontrent un effet entre les cultures, les sites et les échantillons. Notons que pour l'année 2006, la comparaison par site se fait uniquement sur la luzerne, le ray grass et le trèfle récoltés au mois d'août. En effet, les analyses de variance étant sensibles aux effectifs inégaux, les comparaisons se sont effectuées avec les cultures similaires ayant la même période de récolte. On ne peut donc établir de conclusion statistique pour la fléole des prés car il n'y a pas eu de récolte de cette espèce en 2006. De plus, les échantillons de luzerne obtenus pour cette même année ayant été limité à deux au lieu de quatre, les données manquantes ont été substituées par la moyenne des concentrations de fluorures afin de maintenir des statistiques comparables. Les analyses de variance sur les résultats de la méthode par fusion quant à elles, démontrent un effet significatif entre les sites de cultures seulement pour les espèces fourragères cultivées en 2005.

Tableau 12. Analyse de variance pour les cultures céréalières de 2006 en fonction des sites

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Échantillon	0,80910	2	0,40455	1,06827	0,36441	3,55456
Colonnes	1,69357	1	1,69357	4,47215	0,04866	4,41386
Interaction	0,69938	2	0,34969	0,92342	0,41518	3,55456
A l'intérieur du groupe	6,81647	18	0,37869			
Total	10,01852	23				

Tableau 13. Analyse de variance pour les cultures fourragères de 2006 en fonction des sites

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Échantillon	0,08093	2	0,04047	15,61415	0,00012	3,55456
Colonnes	0,24402	1	0,24402	94,15434	0,00000	4,41386
Interaction	0,03293	2	0,01647	6,35370	0,00817	3,55456
A l'intérieur du groupe	0,04665	18	0,00259			
Total	0,40453	23				

Les résultats des analyses de variances à deux facteurs avec répétition d'expérience pour l'influence des années sur les types de cultures en fonction des sites sont présentées aux tableaux 14 à 17 pour la méthode par combustion ($\alpha = 0,05$). Pour les cultures céréalières, il y a un effet statistique remarquable entre les années 2005 et 2006

pour le site 2. Il est possible d'observer le même effet pour le même site pour les cultures fourragères. Toutefois, le site 3 présente un effet entre les types de culture fourragère d'une année à l'autre. La méthode par fusion ne décèle aucun effet sur le site 3 mais un effet entre les années 2005 et 2006 pour le site 2 ainsi qu'une interaction entre les années et les types de cultures fourragères. Par ailleurs, aucun effet n'a été décelé à partir de cette dernière méthode pour les cultures céréalières pour les deux sites de cultures.

Tableau 14. Analyse de variance pour les céréales pour le site 2 en fonction des années

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Échantillon	0,76511	2	0,38256	0,35222	0,70787	3,55456
Colonnes	12,65636	1	12,65636	11,65261	0,00310	4,41386
Interaction	0,70520	2	0,35260	0,32464	0,72693	3,55456
A l'intérieur du groupe	19,55050	18	1,08614			
Total	33,67718	23				

Tableau 15. Analyse de variance pour les céréales pour le site 3 en fonction des années

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Échantillon	1,09416	2	0,54708	1,42105	0,26729	3,55456
Colonnes	0,45480	1	0,45480	1,18134	0,29142	4,41386
Interaction	0,47262	2	0,23631	0,61382	0,55223	3,55456
A l'intérieur du groupe	6,92969	18	0,38498			
Total	8,95127	23				

Tableau 16. Analyse de variance pour les cultures fourragères du site 2 en fonction des années

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Échantillon	0,22331	2	0,11165	2,79844	0,08745	3,55456
Colonnes	1,42964	1	1,42964	35,83170	0,00001	4,41386
Interaction	0,19368	2	0,09684	2,42719	0,11661	3,55456
A l'intérieur du groupe	0,71818	18	0,03990			
Total	2,56482	23				

Tableau 17. Analyse de variance pour les cultures fourragères du site 3 en fonction des années

<i>Source des variations</i>	<i>Somme des carrés</i>	<i>Degré de liberté</i>	<i>Moyenne des carrés</i>	<i>F</i>	<i>Probabilité</i>	<i>Valeur critique pour F</i>
Échantillon	0,12315	2	0,06158	8,32114	0,00276	3,55456
Colonnes	0,00006	1	0,00006	0,00826	0,92859	4,41386
Interaction	0,03245	2	0,01623	2,19286	0,14051	3,55456
A l'intérieur du groupe	0,13320	18	0,00740			
Total	0,28886	23				

L'analyse de variance entre les deux méthodes employées n'a pu être effectuée en raison du non respect de la condition d'homogénéité des variances nécessaire à l'application de l'analyse de variance. Bien que l'indépendance des échantillons fût présente, la transformation des données n'a pas permis de régler le problème d'homoscédasticité, l'analyse statistique a du être abrogée.

3.4. Facteurs environnementaux

L'étude des données météorologiques fournies par les relevés de la station Mistook située à proximité de l'usine Alma ne permet pas de déceler de phénomène anormal qui pourrait avoir une incidence importante sur l'émission des fluorures particuliers et gazeux sur les sites expérimentaux.

Les émissions atmosphériques totales enregistrées pour les périodes auxquelles les terres étaient en cultures ne démontrent pas non plus de phénomène particulier outre une variation normale suite à l'ouverture et la fermeture des louves de l'usine au printemps et à l'automne pour les émissions aux événements de toits. Par ailleurs les émissions enregistrées au centre de traitement des gaz sont constantes au cours de la période des cultures, voir figure 21 ci-dessous.

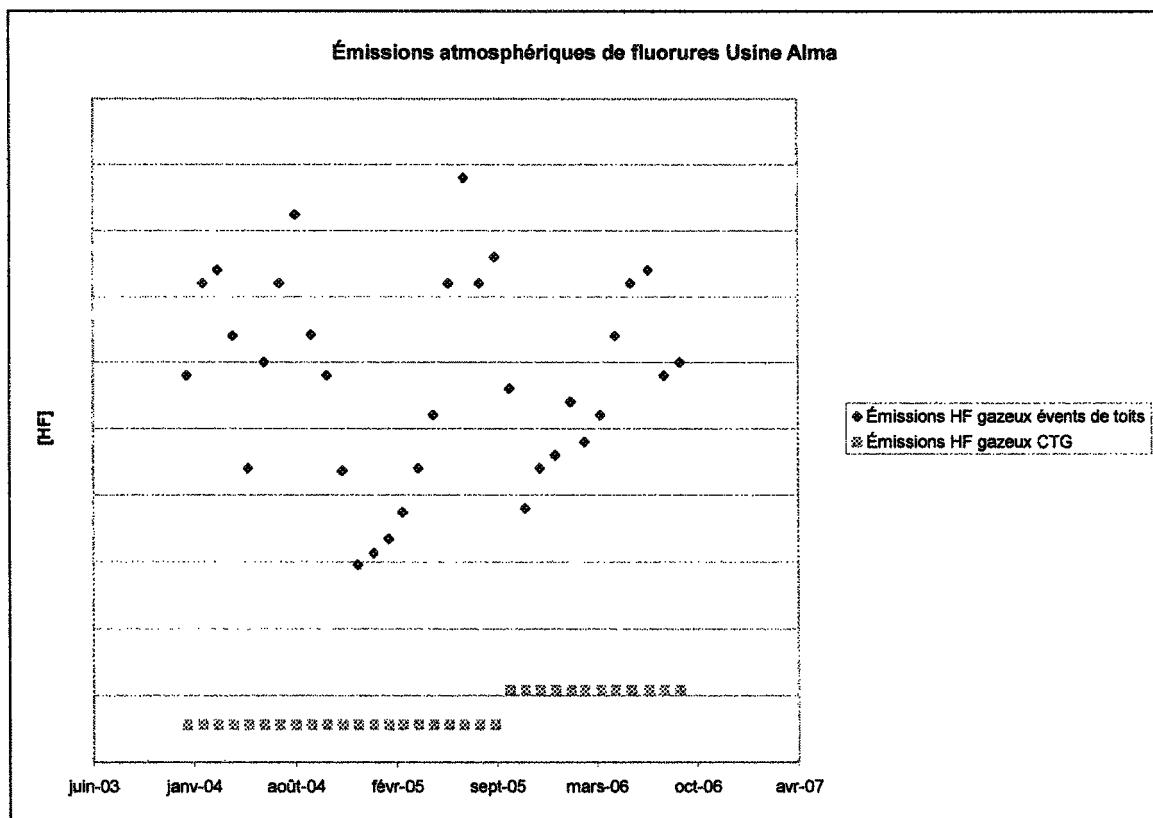


Figure 21. Émissions de HF gazeux (kg HF/tonne d'aluminium produites) aux événements de toits et au centre de traitement des gaz (CTG) de l'Usine Alma.

La littérature consultée sur le sujet suggère qu'il y aurait peut-être un phénomène d'absorption des composés fluorés présent dans le sol par les racines des plantes. En effet, les pluies acides qui sont présentes en milieu industrialisé permettraient aux composés fluorés qui sont dans les sols, de façon naturelle ou par accumulation suite aux activités anthropogéniques du milieu, de se solubiliser et d'être plus facilement absorbés par le système racinaire des plantes croissant sur ces sols. Or, est-ce que cela peut expliquer une source de variation des concentrations ? Il serait pertinent de mesurer l'effet à long terme de ce phénomène.

CHAPITRE IV

CONCLUSION GÉNÉRALE

4.1 Conclusion

En somme, le plan expérimental prévu au départ respectait les règles de base d'un protocole expérimental adéquat. Toutefois, des biais, reliés à des manipulations humaines, se sont introduits au cours de l'échantillonnage et de l'analyse. Donc il a été possible d'atteindre le premier objectif en identifiant que les causes d'erreurs dues à l'échantillonnage sont le délai entre les récoltes d'échantillons et l'absence d'homogénéisation dans la granulométrie des échantillons initiaux. L'atteinte du second objectif est également réussie car les causes potentielles d'erreurs dues à l'analyse sont la contamination des solutions lors de l'oxydation des échantillons. Le troisième objectif est également atteint car la méthode d'analyse sélectionnée pour le dosage des fluorures, méthode par combustion, permet de diminuer la variabilité dans les concentrations des fluorures comparativement à la méthode par fusion initialement employée. De plus, les échantillons sont oxydés dans la bombe à combustion un à la fois, ce qui limite le risque de contamination. Donc, cette méthode devrait être à privilégier pour l'analyse des fluorures dans la végétation.

Suite à l'analyse statistique des cultures céréalières et fourragères, il est possible de constater un effet, selon l'analyse de variance à deux facteurs avec répétition d'expérience, en fonction des sites et des cultures mais cet effet n'est pas omniprésent pour tous les sites ni pour tous les types de cultures. On ne peut établir de tendance générale au terme de ces analyses statistiques. De même, il n'y a pas de différence significative entre les régions de récolte pour les cultures céréalières ni de distinction générale entre les espèces fourragères car certaines espèces n'ont pu être récoltées sur deux années successives.

Par ailleurs, le quatrième objectif concernant l'étude des facteurs qui influencent la concentration des fluorures dans les cultures céréalières et fourragères a également été mené à terme. Toutefois, l'analyse des données météorologiques et des concentrations émises par l'aluminerie d'Alma ne permet pas de déceler de lien de cause à effet avec les variations observées sur les concentrations dans les plantes. Ainsi, à long terme, on peut

supposer que l'exposition de certains sols aux précipitations acides puissent augmenter la solubilité de certains composés fluorés et provoquer possiblement une augmentation de l'accumulation des fluorures contenus dans les plantes croissantes sur ces sols.

D'une part, il serait intéressant de poursuivre les analyses sur ces mêmes sites de cultures dans les années à venir afin de valider si les concentrations de fluorures varient autant d'une année à l'autre avec les méthodes par combustion et par fusion. D'autre part, comme le démontre une étude présentée au cours de la revue de littérature, il serait pertinent d'envisager une analyse des sites de cultures en période hivernale sur la neige recouvrant les cultures.

BIBLIOGRAPHIE

AGRINOVA (2006). Développement durable de l'agriculture à proximité de l'Usine Alma, rapport d'étape, Parcelles d'essais d'accumulation de fluorures. Alma, Québec, AGRINOVA: 29.

ALCAN Dosage du fluorure dans la végétation par la méthode de fusion.

ALCAN (1999). Méthode de prélèvement des échantillons de végétation en vue de l'analyse des fluorures absorbés.

Alvey, S., C. H. Yang, et al. (2003). "Cereal/legume rotation effects on rhizosphere bacterial community structure in West African soils." Biology and Fertility of Soils 37(2): 73-82.

ANDO, M., M. Tadano, et al. (2001). "Health effects of fluoride pollution caused by coal burning." Science of the Total Environment 271(1-3): 107-116.

Arrouays, D., S. Martin, et al. (2000). "Short-range spatial variability of metal contents in soil on a one hectare agricultural plot." Communications in Soil Science and Plant Analysis 31(3-4): 387-400.

Aulerich, R. J., A. C. Napolitano, et al. (1987). "Chronic toxicity of dietary fluorine to mink." Journal of animal science 65(6): 1759-1767.

Baumgartl, T. (1998). "Physical soil properties in specific fields of application especially in anthropogenic soils." Soil & Tillage Research 47(1-2): 51-59.

Berndtsson, R. and A. Bahri (1995). "Field Variability of Element Concentrations in Wheat and Soil." Soil Science 159(5): 311-320.

BLIEFERT, C. and R. PERRAUD (2001). Chimie de l'environnement. Paris, France, DeBoeck Université

Bogin, E., M. Abrams, et al. (1976). "Effect of Fluoride on Enzymes from Serum, Liver, Kidney, Skeletal and Heart Muscles of Mice [Fluorosis]." FLUORIDE 9(1): 42-46.

Botha, C. J., T. W. Naude, et al. (1993). "Two outbreaks of fluorosis in cattle and sheep." Journal of the South African Veterinary Association 64(4): 165-168.

BREUER, H. (2000). Atlas de la chimie, Encyclopédies d'aujourd'hui

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation, MA. 300 – F 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 21 p.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des anions fluorure, chlorure et sulfate dans l'eau : dosage par
chromatographie ionique avec détecteur conductivimétrique, MA. 303 – Anions 1.0,
Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du
Québec, 2007, 11 p.

CERKLEWSKI, F. L. (1997). "Fluoride bioavailability--nutritional and clinical aspects."
Nutrition research 17(5): 907-929.

Chemical Society, I. d. (1979). Chemistry and Agriculture, London : Chemical Society,
c1979.

CHEVALIER, P. (1993). Gestion des ressources renouvelables : secteurs agricole et
forestier. Québec, Canada, Presses de l'Université du Québec.

CHRISTIE, B. R. (1987). CRC Handbook of plant science in agriculture, Boca Raton,
Flor. : CRC Press, c1987.

Cikovský, L. (1979). "Hypomineralization and increased porosity in dental fluorosis
Dokazovanie rozsahu a izolacie nepriaznivých účinkov toxického fluorózy zvierat

Daiji, H. (1984). "Further observations on radiological changes of endemic foodborne
skeletal fluorosis." Fluoride 17(1): 9-14.

Davison, A. W., J. Blakemore, et al. (1979). "The fluoride content of forage as an
environmental quality standard for the protection of livestock from fluorosis."
Environmental pollution 20(4): 279-296.

Driscoll, W. S. and H. S. Horowitz "Dosage recommendations for dietary fluoride
supplements." American journal of diseases of children July 1979.

Eleftheriou, E. P. and I. Tsekos (1991). "Fluoride Effects on Leaf Cell Ultrastructure of
Olive Trees Growing in the Vicinity of the Aluminum Factory of Greece." Trees-
Structure and Function 5(2): 83-89.

Fornasiero, R. B. (2003). "Fluorides effects on Hypericum perforatum plants: first field
observations." Plant Science 165(3): 507-513.

Fujioka, Y., E. Shibata, et al. (2005). "Material flow of fluorine in steel and chemical
industries." Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan 91(1): 199-
205.

Gentile, G., F. Trenti, et al. (1975). "Sulla Fluorosi Bovina: Comportamento Di Alcune
Costanti Ematiche (Mg, Ca, P, Sap) E Influenza Dei Cd "Alleviatori"." CLIN VET
98(11): 461-469.

Gilles Bélanger, L. C., Gaëtan Tremblay, Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec (2005). Les plantes fourragères, Québec: CRAAQ, 2005.

GOYER, N. (1980). Fluorures. Québec.

Greenwood, D. A. (1964). Fluorosis in cattle. Logan, Utah, Agricultural Experiment Station, Utah State University.

Griffith-Jones, W. (1977). "Fluorosis in Dairy Cattle." VET REC **100**(5): 84-89. REF.

Gritsan, N. P., G. W. Miller, et al. (1995). "Correlation among Heavy-Metals and Fluoride in Soil, Air and Plants in Relation to Environmental-Damage." Fluoride **28**(4): 180-188.

Groth, E. (1975). "Evaluation of Potential for Ecological Damage by Chronic Low-Level Environmental-Pollution by Fluoride." Fluoride **8**(4): 224-240.

Guenter, W. and P. H. B. Hahn (1986). "Fluorine toxicity and laying hen performance." Poultry science **65**(4): 769-778.

Han, B., S. Yoon, et al. "Effects of selenium, copper and magnesium on antioxidant enzymes and lipid peroxidation in bovine fluorosis." Asian-Australasian journal of animal sciences **17**: 1695-1699.

Han, B., S. S. Yoon, et al. "Health effects of ingested fluoride Corp Author(s): National Research Council (U.S.). Subcommittee on Health Effects of Ingested Fluoride. ; National Research Council (U.S.); Board on Environmental Studies and Toxicology. ; National Research Council (U.S.); Commission on Life Sciences Role of selenium in alteration of erythrocyte parameters in bovine fluorosis." Asian-Australasian journal of animal sciences **19**: 865-871.

Hautala, E. L. and J. K. Holopainen (1995). "Gramine and Free Amino-Acids as Indicators of Fluoride-Induced Stress in Barley and Its Consequences to Insect Herbivory." Ecotoxicology and Environmental Safety **31**(3): 238-245.

Hobbs, C. S. (1954). Fluorosis in cattle and sheep. Knoxville, University of Tennessee, Agricultural Experiment Station.

Hobbs, C. S. and G. M. Merriman (1962). Fluorosis in beef cattle. Knoxville, University of Tennessee, Agricultural Experiment Station.

Holopainen, J. K., T. Bergman, et al. (1995). "The Ground Beetle Fauna (Coleoptera, Carabidae) in Relation to Soil Properties and Foliar Fluoride Content in Spring Cereals." Pedobiologia **39**(3): 193-206.

- Jeziarska-Madziar, M. and P. Pinskiwar (2003). "Fluoride in common reeds (*Phragmites australis*) sampled from the old Warta reservoirs near Lubon and Radzewice, Poland." Fluoride **36**(1): 21-24.
- Jolly, S. S. (1976). "Fluoride Balance Studies in Endemic Fluorosis." FLUORIDE **9**(3): 138-147.
- Jones, W. G. (1972). "Fluorosis in a Dairy Herd. [Cattle]." VET REC **90**(18): 503-507.
- Jubb, T. F., T. E. Annand, et al. (1993). "Phosphorus supplements and fluorosis in cattle--a northern Australian experience." Australian veterinary journal **70**(10): 379-383.
- KEITH, L. H. (1991). Environmental sampling and analysis, a practical guide. Chelsea, USA, Lewis publishers, inc.
- Kerur, V. K. (1971). "Fluorosis in Cattle." INDIAN VET J **48**(2): 200-203.
- Kierdorf, H. and U. Kierdorf (2000). "Roe deer antlers as monitoring units for assessing temporal changes in environmental pollution by fluoride and lead in a German forest area over a 67-year period." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **39**(1): 1-6.
- Kierdorf, H., U. Kierdorf, et al. (1999). "Monitoring regional fluoride pollution in the Saxonian Ore mountains (Germany) using the biomarker dental fluorosis in roe deer (*Capreolus capreolus* L.)." Science of the Total Environment **232**(3): 159-168.
- Kierdorf, U. and H. Kierdorf (2001). "Fluoride concentrations in antler bone of roe deer (*Capreolus capreolus*) indicate decreasing fluoride pollution in an industrialized area of western Germany." Environmental Toxicology and Chemistry **20**(7): 1507-1510.
- Kierdorf, U. and H. Kierdorf (2005). "Antlers as biomonitors of environmental pollution by lead and fluoride: A review." European Journal of Wildlife Research **51**(3): 137-150.
- Krishnamachari, K. A. V. R. (1986). "Skeletal fluorosis in humans: a review of recent progress in the understanding of the disease." Progress in food and nutrition science **10**(3/4): 279-314.
- Krook, L., G. A. Maylin, et al. (1984). "Dental fluorosis in cattle [exposed to industrial fluoride pollution]." Fluoride **17**(3): 199-200.
- Kubota, J., E. A. Naphan, et al. (1982). "Fluoride in thermal spring water and in plants of Nevada and its relationship to fluorosis in animals Grazing." Journal of range management **35**(2): 188-192.

- L'VOV, B. V., L. K. POLZIK, et al. (2005). "Theoretical aspects of fluoride air contaminant formation in aluminium smelter potrooms." Journal of Environmental Monitoring **2005**(7): 425-430.
- LIDE, D. R. (1997). CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press.
- Malde, M. K., A. Maage, et al. (1997). "Fluoride content in selected food items from five areas in East Africa." Journal of food composition and analysis : an official publication of the United Nations University, International Network of Food Data Systems **10**(3): 233-245.
- MANAHAN, S. E. (2005). Environmental chemistry. Floride, États-Unis, CRC press LLC.
- Mascia, C., W. Capone, et al. (1981). "Fluoride Fixation by Vegetables as an Index of Environmental-Pollution." Annali Di Chimica **71**(11-1): 735-742.
- Maylin, G. A., R. H. Eckerlin, et al. (1987). "Fluoride intoxication in dairy calves." Cornell veterinarian **77**(1): 84-98.
- Mezghani, I., N. Elloumi, et al. (2005). "Fluoride accumulation by vegetation in the vicinity of a phosphate fertilizer plant in Tunisia." Fluoride **38**(1): 69-75.
- Milhaud, G. and A. Cazieux (1980). "Preliminary studies on lamb fluorosis." Veterinary and human toxicology **22**(2): 81-83.
- Milhaud, G., A. Cazieux, et al. (1984). "Experimental studies on fluorosis in the suckling lamb." Fluoride **17**(2): 107-114.
- Milhaud, G., B. Enriquez, et al. (1982). "Fluorosis in the sheep: new data." Les Colloques de l'INRA **8**: 429-430.
- Milhaud, G. and J. C. Godfrain (1975). "La Fluorose Bovine D'origine Industrielle." RECL MED VET **151**(5): 265-272.
- Milhaud, G., E. Mathieu, et al. (1980). "Etude experimentale de la fluorose caprine. II. Etude du squelette, discussion generale." Recueil de medecine veterinaire **156**(3): 211-218.
- Milhaud, G., F. Riviere, et al. (1985). "Etude experimentale de la fluorose de l'agneau de boucherie." Annales de recherches veterinaires = Annals of veterinary research **16**(4): 369-377.
- Milhaud, G., E. Zundel, et al. (1980). "Etude experimentale de la fluorose caprine. I. Protocole experimental, comportement des animaux, lesions dentaires." Recueil de medecine veterinaire **156**(1): 37-46.

- Milhaud, G. E., M. A. Borba, et al. (1987). "Effect of fluoride ingestion on dental fluorosis in sheep." American journal of veterinary research 48(5): 873-879.
- Naik, B. N. and U. N. Samal (1987). "Effects of fluoride pollution on cattle health at Hirakud, Orissa." Environment & ecology 5(1): 114-118.
- NICOLAS, J. (1998). Surveillance de l'environnement, Méthodologie. 1998, BRUYLANT-ACADEMIA.
- Notcutt, G. and F. Davies (2001). "Environmental accumulation of airborne fluorides in Romania." Environmental Geochemistry and Health 23(1): 43-51.
- Obel, A. L. (1971). "A Literary Review on Bovine Fluorosis." ACTA VET SCAND 12(2): 151-163.
- Obel, A. L. and K. Erne (1971). "Bovine Fluorosis in Sweden." ACTA VET SCAND 12(2): 164-184.
- Osheim, D. L. and M. C. Rasmusson (1998). "Determination of fluoride in bovine urine." Journal of AOAC International 81(4): 839-843.
- OUELLET M., J. H. G. (1983). Les fluorures dans l'environnement, INRS.
- Parent, S. (1990). Dictionnaire des sciences de l'environnement. L. M. Broquet: 748 p.
- PICHE, L. (1972). Chimie de l'environnement. Montréal, Canada, La librairie de l'université de Montréal.
- Programme des Nations Unies pour l'environnement, O. i. d. t., Organisation mondiale de la santé (1985). Fluor et fluorures, Geneve : Organisation mondiale de la sante, c1985.
- Preunkert, S., M. Legrand, et al. (2001). "Causes of enhanced fluoride levels in Alpine ice cores over the last 75 years: Implications for the atmospheric fluoride budget." Journal of Geophysical Research-Atmospheres 106(D12): 12619-12632.
- Prince, C. W. and J. M. Navia (1983). "Glycosaminoglycan alterations in rat bone due to growth and fluorosis." The Journal of nutrition 113(8): 1576-1582.
- QUÉBEC (1986). Fluorures d'origine industrielle dans l'environnement quebécois avis du Conseil consultatif de l'environnement. Québec.
- QUÉBEC (2002). Règlement sur l'évaluation et l'examen des impacts sur l'environnement, Éditeur officiel du Québec. **Q-2, r.9**: 9.
- QUÉBEC (2004). Règlement sur la qualité de l'eau potable, Éditeur officiel du Québec. **[Q-2, r. 18.1.1]**: 12.

QUÉBEC (2005). Règlement relatif à l'application de la Loi sur la qualité de l'environnement, Éditeur officiel du Québec. [Q-2, r.1.001].

QUÉBEC (2005). Règlement sur la santé et la sécurité du travail, Éditeur officiel du Québec. [S-2.1, r.19.01]: 95.

QUÉBEC (2005). Règlement sur les matières dangereuses, Éditeur officiel du Québec. [Q-2, r.15.2]: 31.

QUEVAUVILLER, P. (2001). Métrologie en chimie de l'environnement. Paris, Technique & Documentation.

QUÉBEC (2003). Règlement sur la qualité de l'atmosphère, Éditeur officiel du Québec. Q-2, r.20: 28.

QUÉBEC (2005). Loi sur la qualité de l'environnement, Éditeur officiel du Québec. L.R.Q., c. Q-2: 127.

Québec, C. c. d. l. e. (1986). Fluorures d'origine industrielle dans l'environnement québécois

QUÉBEC, C. D. E. E. A. E. D. (2004). Détermination des fluorures : méthodes colorimétriques après distillation MA. 300 - F 1.0, Ministère de l'environnement du Québec: 22.

QUÉBEC, CEAEQ. (2007). Lignes directrices concernant l'application des contrôle de la qualité en chimie DR-12-SCA-01. Édition 2007-10-15. Québec 26.

QUINN, G. P. and M. J. KEOUGH (2002). Experimental design and data analysis for biologists. Cambridge, United Kingdom, Cambridge University Press.

Rao, D. N. and D. Pal (1979). The effects of fluoride pollution on cattle Chronic fluorosis. Environmental pollution and toxicology : proceedings of international symposium. New Delhi, held under the joint auspices of Haryana Agric. Univ. and Indian Nat. Sci. Acad., Nov. 28-30
Today and Tomorrow's Printers and Publishers: 281-290.

Ray, S. K., S. Ghosh, et al. (1981). "Prevalence of fluorosis in a rural community near Varanasi." Fluoride 14(2): 86-90.

SAURIOL, A. (1984). Etude sur les fluorures d'origine industrielle :presentation de quatre cas canadiens. QUÉBEC.

SCHERRER, B. (2007). Biostatistique. Montréal, Canada, Gaëtan Morin Éditeur.

Schroder, J. L., N. T. Basta, et al. (1999). "Soil and vegetation fluoride exposure pathways to cotton rats on a petrochemical-contaminated landfarm." Environmental toxicology and chemistry **18**(9): 2028-2023.

Seffner, W. and W. Teubener (1983). "Antidotes in experimental fluorosis on pigs morphological studies." Fluoride **16**(1): 33-37.

Shearer, T. R., D. L. Kolstad, et al. (1978). "Bovine Dental Fluorosis: Histologic and Physical Characteristics." AM J VET RES **39**(4): 597-602.

Singh, M. (1984). "Biochemical and cytochemical alterations in liver and kidney following experimental fluorosis." Fluoride **17**(2): 81-93.

SKOOG, WEST, et al. (1997). Chimie analytique. Paris, Bruxelles, De Boeck & Larcier.

Spencer, H. C. (1977). "Experiences with Fluorosis in Cattle." J AM VET MED ASSOC **170**(1): 36-38. Publishing Agencies US Imprint, not USDA.

SPIEGEL, M. R. (2002). Statistique. Dunod, Paris, The McGraw-Hill Companies, Inc.

Spittle, B. (1994). "Psychopharmacology of Fluoride - a Review." International Clinical Psychopharmacology **9**(2): 79-82.

Suketa, Y., Y. Masui, et al. (1975). "Effect of Hydrogen-Fluoride Gas on Metabolism of Gladiolus, Iris and Crocus - Biological Studies on Environmental-Pollution by Fluoride .2." Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan **49**(12): 647-652.

Suketa, Y. and T. Yamamoto (1975). "Effect of Atmospheric Fluoride on Plants - Biological Studies on Environmental-Pollution by Fluoride .1." Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan **49**(7): 341-346.

Suttie, J. S., R. Dickie, et al. (1987). "Effects of fluoride emissions from a modern primary aluminum smelter on a local population of white-tailed deer (*Odocoileus virginianus*)." Journal of wildlife diseases **23**(1): 135-143.

SUTTIE, J. W., 1980. Performance of a dairy cattle herd in close proximity to and industrial fluoride-emitting source. Congrès annuel de APCA, Montréal, Juin, 23p.

TONNEAU, J. (2000). Tables de chimie. Un mémento pour le laboratoire. Belgique, De Boeck Université.

TSIROS, J. X., C. HAIDOUTI, et al. (1998). "Airborne fluoride contamination of soils and olive trees near an aluminum plant. Measurements and simulations." Journal of

Environmental Science and Health Part a-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering **33**(7): 1309-1324.

Van Toledo, B. (1984). "Fluorosis in the laying hen [Effects of dietary fluoride]." Poultry science **63**(8): 1543-1552.

VILLAR, E., A. BONET, et al. (1989). "A study of the impact of industrial fluoride emissions on a rural environment." JAPCA **39**(8): 1098-1100.

WEINSTEIN, L., 1977. « Fluoride and plant life ». J. Occupational Medicine, **19** (1) : 49-78.

Wheeler, S. M. (1983). Fluorides and livestock. Feed information and animal production : proceedings of the second symposium of the International Network of Feed Information Centres / edited by G E Robards and R G Packham. Farnham Royal, Slough Buckingham, Commonwealth Agricultural Bureaux.

WICHEREK, S. (1999). Paysages agraires et environnement : Principes écologiques de gestion en Europe et au Canada. Paris, CNRS ÉDITIONS.

Wright, D. A., A. W. Davison, et al. (1978). "Fluoride Accumulation by Long-Tailed Field Mice (*Apodemus-Sylvaticus* L) and Field Voles (*Microtus-Agrestis* L) from Polluted Environments." Environmental Pollution **17**(4): 303-310.

Wulff, A. and L. Karenlampi (1996). "Effects of long-term open-air exposure to fluoride, nitrogen compounds and SO₂ on visible symptoms, pollutant accumulation and ultrastructure of Scots pine and Norway spruce seedlings." Trees-Structure and Function **10**(3): 157-171.

Xu, G. (1993). Health effects of ingested fluoride Corp Author(s): National Research Council (U.S.). Subcommittee on Health Effects of Ingested Fluoride. ; National Research Council (U.S.); Board on Environmental Studies and Toxicology. ; National Research Council (U.S.); Commission on Life Sciences
An investigation of fluorosis of cattle and goats in western Inner Mongolia. Mineral problems in sheep in northern China and other regions of Asia : proceedings of a workshop held in Beijing, People's Republic of China, 25-30 September 1995. Washington, D.C.
Canberra, ACT, National Academy Press
Australian Centre for International Agricultural Research: xvi, 181.

Yamamoto, T., Y. Suketa, et al. (1975). "Environmental Estimation of Pollution by Atmospheric Fluoride Using Plant Indicator - Biological Studies on Environmental-Pollution by Fluoride .2." Journal of the Agricultural Chemical Society of Japan **49**(7): 347-352.

Zager, R. A. and M. Iwata (1997). "Inorganic fluoride - Divergent effects on human proximal tubular cell viability." American Journal of Pathology **150**(2): 735-745.

Zahvoronkov, A. A. and L. S. Strochkova (1981). "Fluorosis: geographical pathology and some experimental findings USSR." Fluoride **14**(4): 182-191.

Zakrzewska, H., A. Machoy-Mokrzynska, et al. (2005). "Estimation of fluoride distribution in the mandible and teeth of the red deer (*Cervus elaphus* L.) from industrially polluted areas in Poland." Archives of Oral Biology **50**(3): 309-316.

Zhu, M. X., M. Xie, et al. (2006). "Interaction of fluoride with hydroxyaluminum-montmorillonite complexes and implications for fluoride-contaminated acidic soils." Applied Geochemistry **21**(4): 675-683.

ANNEXES

Annexe I. Accumulation des fluorures chez certains vertébrés terrestres.

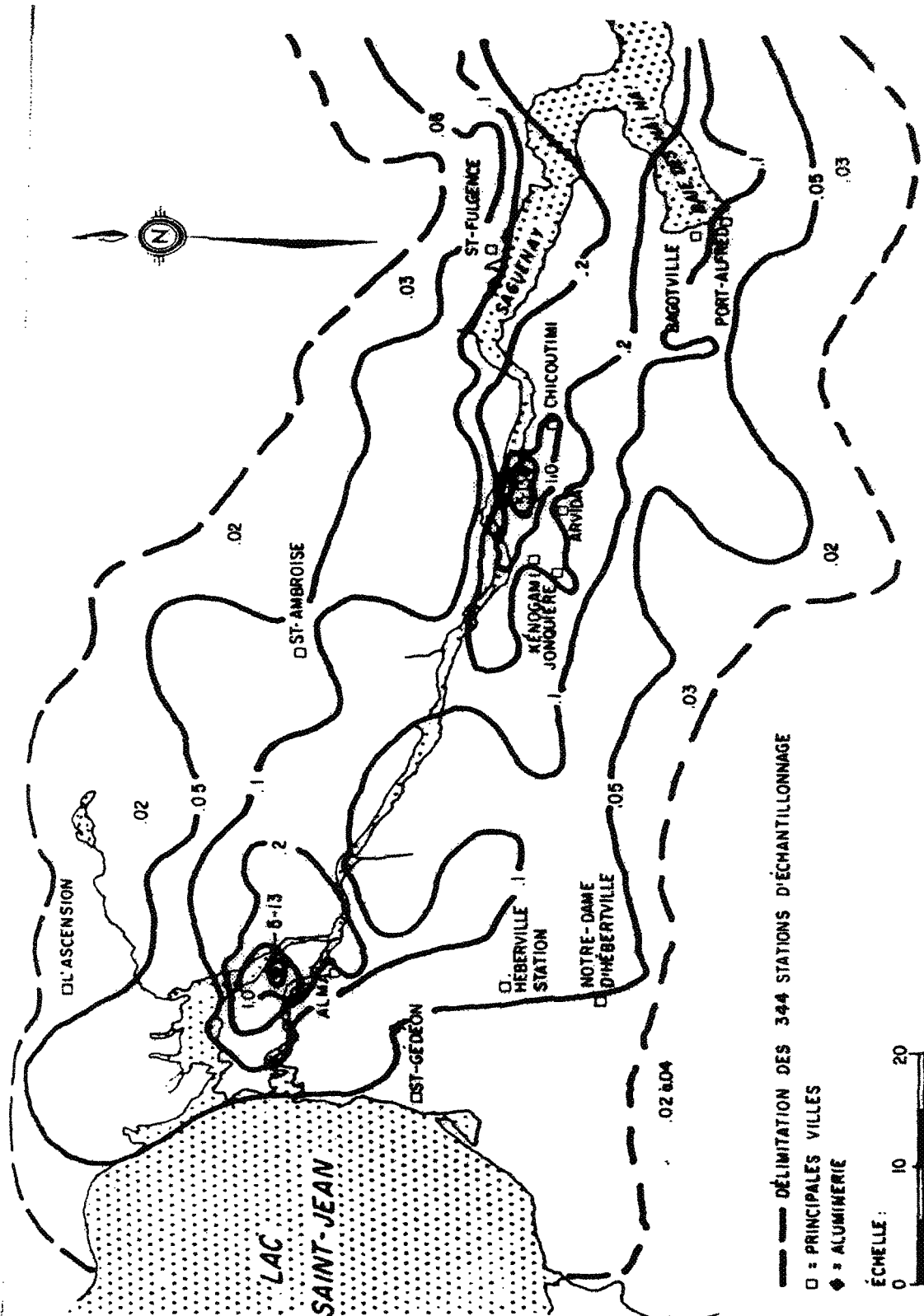
Organisme	Tissu	Site	Concentration en fluorures (ppm)	
			Amplitude	Moyenne
Castor (<i>Castor canadensis</i>)	Fémur	Près d'une aluminerie	850	-
Cerf de Virginie (<i>Odocoileus virginianus</i>)	Mandibule	Près d'un complexe industriel	389 à 7125	3306
	Mandibule	Zone de contrôle	167 à 560	408
	Fémur	Près d'une aluminerie	3475 à 5625	4315
	Fémur	Zone de contrôle	-	114,5
Marte d'amérique (<i>Martes americana</i>)	Fémur	Près d'une aluminerie	2345 à 8190	-
Orignal (<i>Alces alces</i>)	Fémur	Près d'une aluminerie	830	-
Renard roux (<i>Vulpes vulpes</i>)	Fémur	Près d'une aluminerie	850	-

Adapté de Québec (1986).

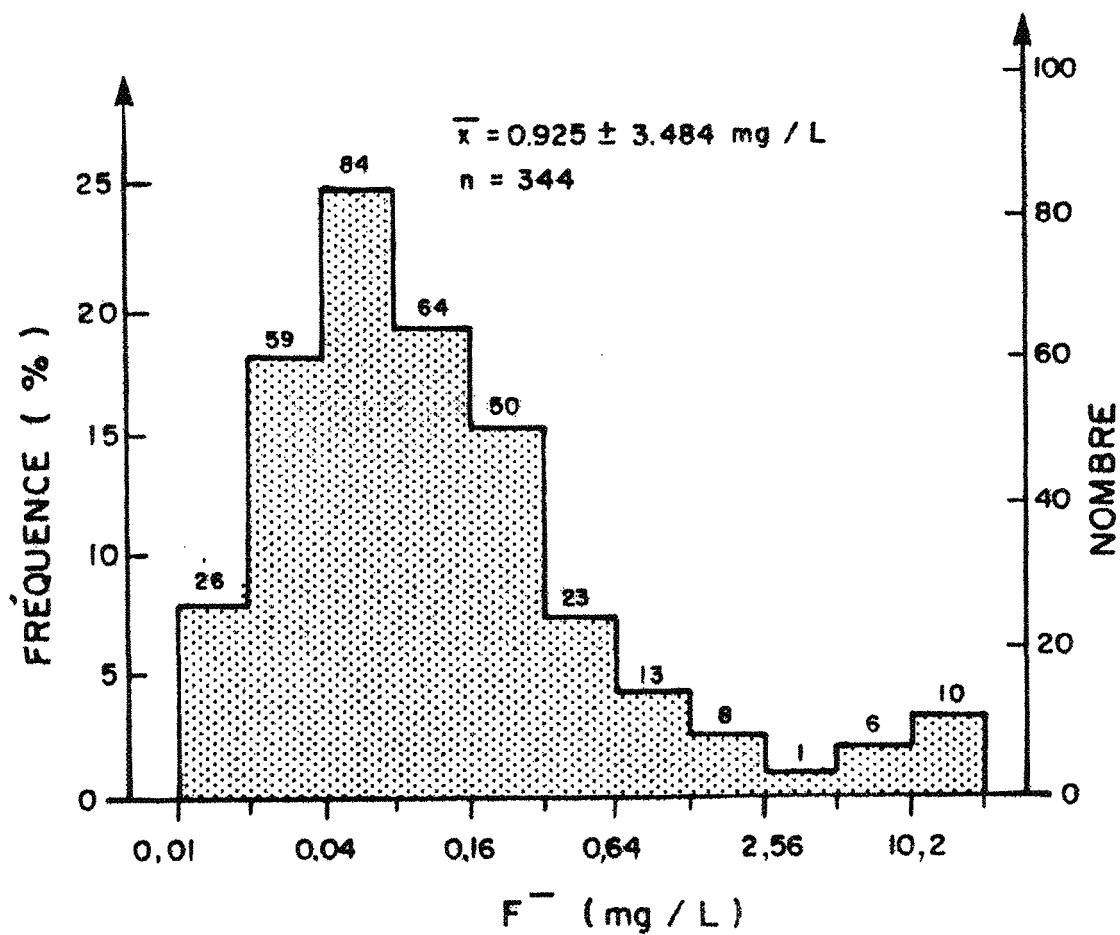
Annexe II. Sensibilité relative aux fluorures atmosphériques de certaines espèces végétales présentes au Québec.

Espèces	Sensible	Intermédiaire	Résistant
Avoine (<i>Avena sativa</i> L.)		X	
Blé (<i>Triticum aestivum</i> L.)		X	
Bleuet (<i>Vaccinium</i> sp.)	X		
Fraisier (<i>Fragaria</i> sp.)			X
Framboisier (<i>Rubus idaeus</i> L.)			X
Luzerne (<i>Medicago sativa</i> L.)			X
Maïs (<i>Zea mays</i> L.)		X	
Maïs sucré (<i>Zea mays</i> L.)	X		
Orge (jeune plant) (<i>Hordeum vulgare</i> L.)	X		
Orge (à maturité) (<i>Hordeum vulgare</i> L.)		X	
Pomme de terre (<i>Solanum tuberosum</i> L.)			X
Trèfle blanc (<i>Trifolium repens</i> L.)		X	

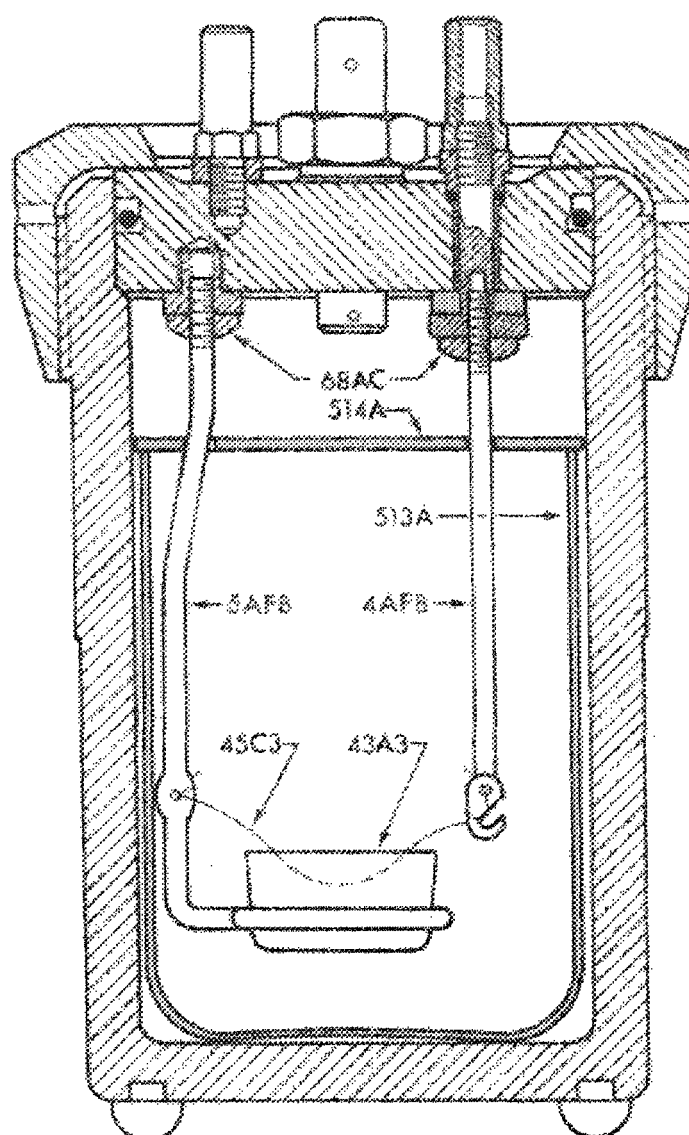
Adapté de Weinstein (1977).



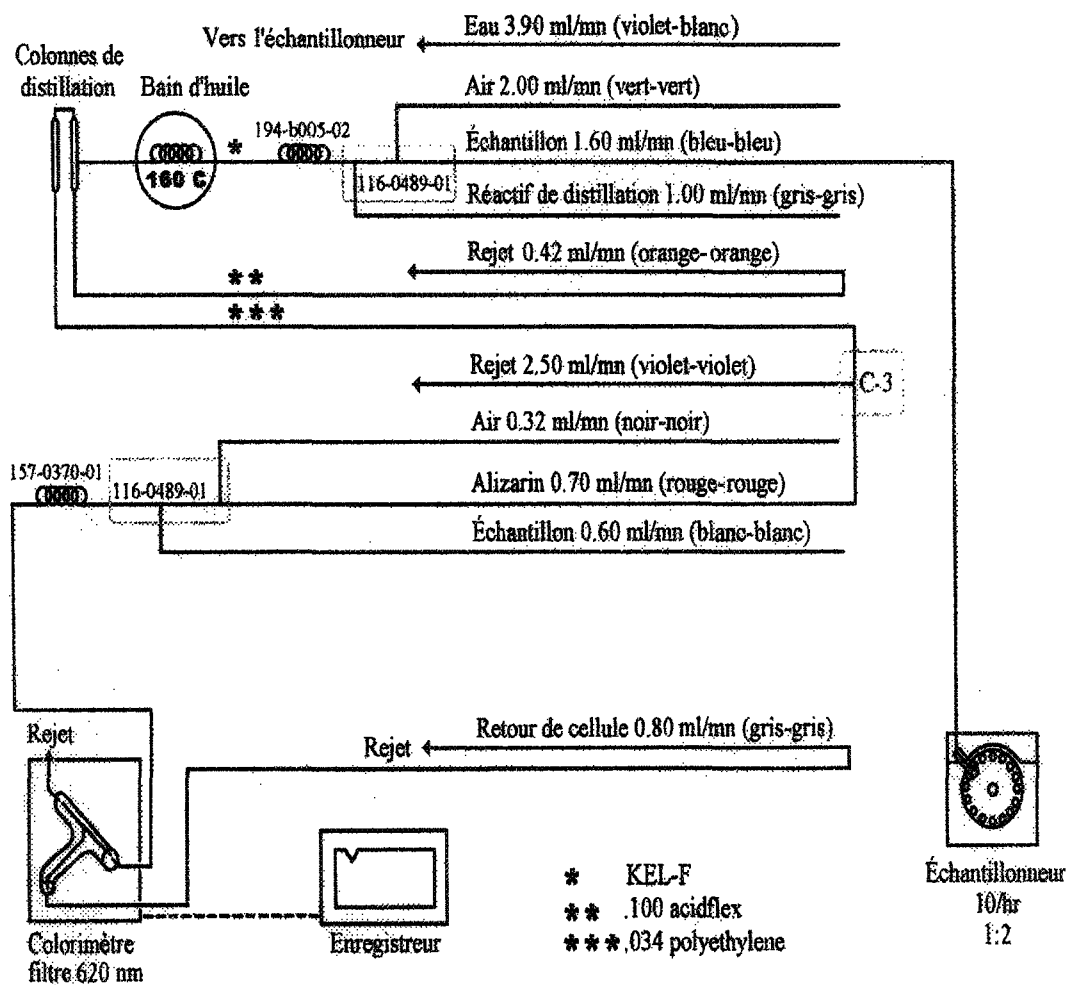
Annexe III. Distribution des fluorures en mg·L⁻¹ dans la neige au Saguenay-Lac-Saint-Jean en mars 1978.



Annexe IV. Répartition des teneurs en fluorures totaux pour 344 échantillons de neige prélevés en mars 1978 au Saguenay-Lac-Saint-Jean.



Annexe V. Schéma interne de la bombe à combustion ParrTM.



ANNEXE VI. Modèle de fonctionnement d'un analyseur de fluorures de type TechniconTM.