

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL ET SCIENTIFIQUE

**BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES**

SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL

B.P. 6009 – 45018 Orléans Cédex – Tél.: (38) 66.06.60

**LE FLUOR DANS LES EAUX DE BOISSON**

par

J. GONI, J. GREFFARD, M. LELEU, L. MONITION



Département géologie de l'aménagement

B.P. 6009 – 45018 Orléans Cédex – Tél.: (38) 66.06.60

Département laboratoires

B.P. 6009 – 45018 Orléans Cédex – Tél.: (38) 66.06.60

**73 SGN 429 AME**

Décembre 1973

## R é s u m é

---

La teneur en fluor des eaux de boisson doit être prise en considération pour prévenir les effets d'une carence ou d'un excès sur la santé humaine.

La chimie du fluor dans les eaux et les méthodes d'analyses ont été développées et précisées et la toxicologie du fluor a fait récemment l'objet d'études approfondies à l'étranger notamment aux U.S.A. En France, on peut citer la thèse de GARNIER (Faculté de Médecine de Strasbourg). Il apparaît que la concentration la plus satisfaisante se situe entre 0,6 et 1,3 mg/litre.

Des opérations de fluoration ou de défluoration devraient être effectuées dès que la composition chimique des eaux de distribution sera mieux connue, ce qui implique une investigation chimique des principaux systèmes aquifères exploités en France ; une telle investigation devra porter non seulement sur le fluor mais aussi sur les principaux éléments nocifs dont les teneurs limites fixées par la législation actuelle sont celles du "seuil analytique" de 1962 à l'époque où les méthodes d'absorption atomique n'étaient pas encore courantes.

Cette étude a été réalisée dans le cadre des études générales méthodologiques entreprises par le Département Géologie de l'aménagement.

## S O M M A I R E

### INTRODUCTION

1. Origine du fluor
2. Chimie du fluor dans les eaux
3. Dosage du fluor et validité des méthodes d'analyses
4. Toxicologie du fluor - Normes internationales
5. Essai de définition d'une fourchette optimale
  - 5.1. Thèse de GALAGAN (USA)
  - 5.2. Valeurs du Water quality criteria (USA)
  - 5.3. Thèse de GARNIER (France)
6. Teneurs en F<sup>-</sup> de quelques eaux de distribution publique et de quelques eaux minérales de la France
7. Fluoration et défluoration

### CONCLUSIONS

## INTRODUCTION

C'est seulement en 1930, aux Etats Unis, que l'attention a été attirée sur la présence du fluor dans les eaux de distribution publiques en raison des affections dentaires constatées dans certaines régions.

Les études ultérieures sur la toxicologie du fluor montrent que :

A faible dose, le fluor est un agent inhibiteur efficace des caries et la fluoruration artificielle des eaux de consommation est étendue à de nombreux pays d'Amérique et d'Europe notamment Grande-Bretagne, Irlande, Suède, Hollande, Belgique, Allemagne, Tchécoslovaquie, Suisse. Il y a lieu de signaler que la législation française ne permet pas d'ajouter du fluor dans les eaux.

A forte dose, le fluor est la cause des fluoroses plus ou moins graves observées dès 1906 chez les indigènes du Colorado (mottled enamel = émail tacheté) et dès 1923 chez les populations des zones phosphatières d'Afrique du Nord (Darmous). Les actions du fluor ne s'arrêtent pas au niveau dentaire, mais peuvent également affecter le squelette par des fluoroses paralysantes et dans des cas avancés une myelopathie peut se surimposer aux lésions du squelette.

Des lésions du système nerveux et des anémies peuvent aussi survenir.

Les études sur les carences et la toxicologie du fluor se poursuivent et l'Organisation mondiale de la santé dispose de 29 spécialistes internationaux qui, s'appuyant sur l'expérience de 93 chercheurs des corps médicaux de différents pays, ont fait le point en 1970 des connaissances sur le fluor et ses effets sur la santé humaine [1].

Plus récemment en France, une thèse de doctorat en chirurgie dentaire 3ème cycle [2] a traité du fluor dans les eaux potables en France, attirant l'attention aussi bien sur les teneurs de cet ion en excès que par défaut.

Des normes d'utilisation ont été établies par l'O.M.S. et les ministères de la Santé publique de plusieurs pays mais dans tous les cas, il n'est fait mention que de la teneur à ne pas dépasser négligeant de définir une quantité minimum nécessaire à la conservation des systèmes dentaires et osseux.

La présente note utilisant des résultats récents propose une fourchette optimale de la teneur en fluor des eaux de distribution publiques. En s'appuyant sur des analyses d'eau d'alimentation d'agglomérations et montrant le large éventail des concentrations en fluor des eaux minérales, elle tente de montrer la nécessité de prendre en considération ce facteur de la santé humaine.

Certes, un groupe de travail sur la prévention des caries par le fluor a été mis en place, patronné par le Ministère de la Santé publique de la Sécurité Sociale, et une enquête portant sur 345 agglomérations groupant 25 millions d'habitants a été envisagée, mais sa réalisation est rendue difficile en raison de l'insuffisance de personnel [3].

Le Service géologique national du Bureau de recherches géologiques et minières est en mesure de proposer et d'effectuer en collaboration avec les laboratoires spécialisés, notamment le Laboratoire national de la Santé publique de médecine de Paris, des prélèvements d'eau et des analyses de  $F^-$  dans les différents systèmes aquifères souterrains du territoire français.

## 1. Origine du fluor

Le fluor, élément très électronégatif, s'associe facilement aux métaux alcalins et alcalino-terreux et se trouve dans l'écorce terrestre dans la proportion moyenne de 0,07 %, principalement sous forme de fluorine ( $\text{CaF}_2$ ), de cryolite ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), d'apatite ( $\text{PO}_4\text{Ca}_5(\text{F}, \text{Cl})$ ) et dans les minéraux silicatés à cause de son caractère litophile. Sa similitude de rayon et charge ioniques avec certains éléments, fait qu'il se substitue aisément aux ions  $\text{OH}^-$ , et à moindre mesure  $\text{Cl}^-$  et  $\text{O}^{2-}$  (amphiboles, micas, alumineux et chlorite pour  $\text{OH}^-$ ; apatite pour  $\text{Cl}^-$  et  $\text{OH}^-$ ; sphène pour  $\text{O}^{2-}$ ).

Il se trouve concentré dans les produits de fin de cristallisation des magmas et les solutions résiduelles et vapeurs. Il est par conséquent abondant dans les roches très silicatées ou très alcalines, dans les solutions hydrothermales, les gaz volcaniques et les fumerolles associées et dans les produits des réactions pneumatolytiques.

Les roches platoniques peuvent en contenir de 20 à 4 000 ppm, les roches volcaniques de 80 à 2 500 ppm. Sa teneur augmente dans la série : diabases et gabbros (14 à 100 ppm), diorites, diorites quartziques, granites (20 à 3 000 ppm), syénites et syénites néphéliniques (200 à 4 000 ppm) et dans la série : basaltes (270 - 800 ppm), andésite (620 ppm), rhyolite (1 080 ppm).

Les teneurs en fluor dans les roches extrusives sont inférieures à celles de leurs équivalents intrusifs du fait du passage du fluor dans la phase volcanique gazeuse. Les roches sédimentaires peuvent contenir de 40 à 100 ppm F (grès 80-450 ppm, grauwacks 40-80 ppm, loess 360 ppm, calcaire 270 ppm, gypse et anhydrite 800 à 900 ppm).

Dans l'atmosphère, le fluor se trouve sous forme de particules arrachées au sol, et sous forme gazeuse provenant des déchets industriels de la combustion du charbon et des émanations des volcans actifs, sous forme HF et  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  principalement.

Il existe, en faible concentration, dans la pluie (0,0 à 0,80 ppm F), mais aussi dans l'eau de mer (0,8 à 1,4 ppm F) et les eaux souterraines (0 à 67,2 ppm mais pour la plupart < 10 ppm) ayant circulé au contact de roches fluorées ainsi que dans les eaux thermominérales utilisées souvent comme eaux médicinales.

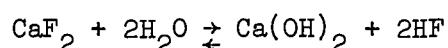
Le fluor se trouve dans de nombreux aliments végétaux et animaux, comme le thé, par exemple, qui en contient en moyenne 97 ppm ou certains poissons comme le maquereau 90 ppm.

## 2. Chimie du fluor dans les eaux [4, 5, 6, 7, 8, 9]

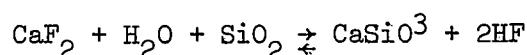
Il a été prouvé expérimentalement (ELLIS et MAHON [7]) que certaines des roches les plus cristallines libèrent aisément une teneur importante de fluor sans présenter de traces d'altération hydrothermale, alors que même un peu altérées, certaines roches vitreuses en libèrent de plus faibles quantités. Cela signifie que le fluor ne se trouve pas seulement dans les trames silicatées de ces roches, mais aussi à la surface des grains et cristaux et dans les microfissures. Lors du lessivage de ces roches, à hautes températures et pressions, le sodium passe plus facilement en solution que le calcium, les eaux deviennent donc plus sodiques et d'alcalinité élevée, et sont donc plus agressives vis-à-vis des silicates. Cependant, le temps nécessaire pour déplacer les éléments en traces, absorbés en surface des roches, par des solutions chaudes sera plus court que celui nécessaire à détruire les structures silicatées pour libérer ces éléments.

Tout le fluor, mobilisé au cours de l'altération, ne se trouve pas dissous en solution sous forme ionique, mais une grande partie est transportée en suspension par la fraction argileuse  $< 2 \mu$ , ou liée dans des complexes, ou sous forme HF ou  $\text{HF}^{2-}$ , dans les eaux. La teneur en fluor dans les eaux souterraines est très influencée par la solubilité de la fluorine, dépendant elle-même de la température, du pH et de la concentration en d'autres ions.

Dans le système ( $\text{H}_2\text{O} + \text{CaF}_2$ ) MAHON [8] a montré que la dissociation de la fluorine était une simple réaction ionique jusqu'à  $230^\circ\text{C}$  :  $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ . Au-dessus de  $230^\circ\text{C}$ , les quantités de calcium et fluor libérées ne seraient plus stoechiométriques, la concentration en calcium étant limitée par la nature insoluble de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  :

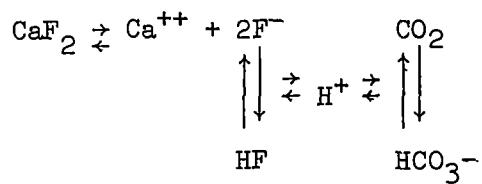


En présence de silice, les quantités de calcium et fluor libérées ne seraient pas non plus stoechiométriques :



Le rapport HF/F<sup>-</sup> dans les eaux dépend donc de la solubilité de Ca(OH)<sub>2</sub>, des silicates de calcium et de la constante de dissociation de HF.

La solubilité de la fluorine est aussi influencée par le pH des solutions, selon le schéma :



MALKOVSKY [6] a montré l'influence du pH sur les différentes formes de transport du fluor, dans les eaux à 25°C. Dans une solution contenant  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{F}^-$ , en équilibre avec une phase solide  $\text{CaF}_2$ , le fluor peut former des complexes stables avec Si, Mg, Fe, Al, Be, B et U. L'existence de ces complexes permet le transport du fluor même si l'activité de  $\text{Ca}^{2+}$  est telle que le produit de solubilité de  $\text{CaF}_2$  soit dépassé.

- Eaux très acides ( $\text{pH} < 2$ ) : fluor et calcium peuvent être transportés simultanément. Le fluor est lié dans des complexes avec Al, Fe, B et Si et existe aussi sous forme indissociée HF et ses polymères.
  - Dans des solutions d'acidité plus faible ( $\text{pH} : 2-7$ ), le transport du fluor est plus restreint. A pH supérieur à 3,5, il ne se forme que peu de HF. A ces pH, seuls l'aluminium et dans certains cas le magnésium, forment des complexes avec le fluor permettant le transport de celui-ci.
  - En milieu neutre à alcalin ( $\text{pH} > 7$ ), le transport du fluor peut être influencé par l'activité de  $\text{Ca}^{2+}$ , elle-même réglée par l'activité de certains anions, et en particulier  $\text{CO}_3^{2-}$ , avec lesquels le calcium forme des composés stables. En présence de magnésium, le transport est possible sous forme de  $\text{MgF}^+$ .

Il y a donc deux domaines favorables au transport du fluor :

- Celui des eaux très acides : cas des eaux fumeroliennes en relation étroite avec l'activité volcanique ( $10^{-1}$  à  $10^{-2}$  M de fluor).

- Celui des pH neutres à plus ou moins alcalins : cas des eaux chaudes carbonatées : ( $10^{-3}$  M de fluor environ).

Les facteurs influençant la teneur en fluor dans les roches souterraines sont donc :

- la disponibilité et la solubilité des sels dans les roches,
- la porosité et la perméabilité de la roche magasin,
- la vitesse de circulation et la température,
- le pH et la concentration en ions Ca et autres présents dans la solution.

### 3. Dosage du fluor

#### - Méthodes colorimétriques

Elles sont toutes longues et complexes dans leur application, donc source de nombreuses erreurs, et d'une précision très variable suivant la méthode employée.

#### - Méthodes électrochimiques

Parmi celles-ci, le dosage direct "par électrodes spécifiques" indicatrices d'ions se montre la plus intéressante grâce à sa sélectivité et sa reproductibilité remarquable vis-à-vis des ions fluorures.

##### . Principe d'utilisation

L'électrode est constituée d'un cristal en fluorure de lanthane. Ce cristal ferme l'extrémité inférieure d'un tube dont le liquide de remplissage est constitué par un mélange de fluorure de sodium et de chlorure de sodium.

Lors de l'immersion de l'électrode dans une solution fluorée, il s'établit une différence de potentiel à travers le cristal dont la valeur dépend du rapport d'activité des ions  $F^-$  entre les solutions interne et externe.

##### . Sélectivité et précision de la mesure

La sélectivité est fonction de la spécificité de la réaction d'échanges d'ions ayant lieu entre le cristal utilisé et la solution à mesurer, c'est-à-dire fonction des interférences éventuelles au niveau de l'électrode pouvant provenir des réactions parasites du cristal de fluorure de lanthane avec les différents ions de la solution.

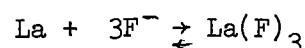
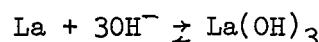
L'électrode mesurant une activité  $F^-$ , la valeur de la mesure dépendra également des interférences modifiant l'activité des ions  $F^-$  par formations de complexes.

Quelques exemples illustreront les interférences possibles, même en se limitant au cas des eaux dites potables et présentant des caractéristiques inférieures ou égales à celles définies dans les textes des décrets de 1961.

- Rôle du pH

On comprendra l'importance du pH en rappelant :

- que l'ion fluor présente en milieu acide la particularité de former des composés du type  $\text{HF}$ ,  $\text{HF}_2^-$ ,  $\text{H}(\text{HF})_3^+$ , formes complexes vis-à-vis desquelles l'électrode n'est pas sensible
- en milieu alcalin, la présence d'ions  $\text{OH}^-$  provoque au niveau du cristal les équilibres suivants :



qui imposeront à la surface d'une électrode à cristal de lanthane une réponse de l'électrode qui ne sera pas fonction de la seule concentration en ions  $\text{F}^-$ .

- Rôle de la composition chimique de l'eau

Les anions réagissent avec le cristal pour former des sels de lanthane.

Les cations tels que  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Al}^{+++}$  modifient l'activité des ions  $\text{F}^-$  par formation de complexes fluorés.

Les anions, comme les ions  $\text{OH}^-$ , modifient le coefficient d'activité  $\gamma$ , sans modifier la sélectivité de l'électrode vis-à-vis des ions  $\text{F}^-$ . Cette interférence se traduit donc par un déplacement parallèle des courbes de dosage par rapport à la courbe d'étalonnage.

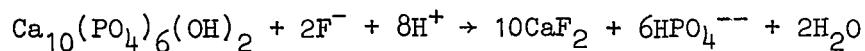
Pour les cations deux causes peuvent intervenir : une variation du coefficient d'activité et une complexation des ions  $\text{F}^-$ .

L'ensemble de ces interférences, pour les eaux potables, est éliminé en :

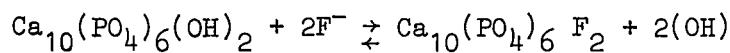
- fixant la force ionique à un niveau constant par l'addition d'ions  $\text{ClNa}$ ,
- tamponnant la solution à analyser dans un champ qui annule l'interférence des ions  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,
- complexant les cations par des ions citrates.

#### 4. Toxicologie du fluor

L'accent a été mis sur les nuisances causées par les eaux excessivement chargées en fluor. En premier lieu, les affections dentaires qui se manifestent par des taches blanches, à peine visibles, de l'émail pour des concentrations de 1 à 1,5 ppm, par des fluoroses bénignes pour des valeurs de 1,5 à 2,5 ppm et enfin par des fluoroses graves à partir de 6 ppm. Ces lésions s'expliqueraient par la substitution non seulement des ions  $\text{OH}^-$ , mais aussi des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  avec les ions  $\text{F}^-$  suivant la réaction :



ou



D'autres syndromes pathologiques apparaissent lorsque l'absorption journalière et prolongée de l'eau de boisson et de cuisine atteint la concentration de 7 à 8 mg/l de  $\text{F}^-$  en particulier des lésions indirectes de type anémie et des lésions directes d'organes comme la thyroïde et le squelette osseux accompagnées dans ce dernier cas de myélopathie.

SMITH et HODGE [10] ont résumé les effets biologiques du fluor en fonction des concentrations :

Concentration	Milieu	Effet
2 ppm	air	végétation endommagée
1 ppm	eau	réduction des caries
2 ppm et plus	eau	émail tacheté
8 ppm	eau	10 % ostéosclérose
20 à 80 mg/jour	eau ou air	fluorose paralysante
50 ppm	eau ou nourriture	affectations thyroïdiennes
100 ppm	eau ou nourriture	retard de croissance
inférieur à 125 ppm	eau ou nourriture	affectations rénales
2,5 à 5 gr	dose critique	mort

On notera que le taux de 1 ppm correspond au niveau de prévention des caries et en même temps, pour d'autres auteurs au seuil d'apparition des marbrures de l'émail qui coïncident encore avec un renforcement de la santé de la dent. Le fluor aurait également la propriété de diminuer la reproduction des

bactéries saprophytes acidogènes de la cavité buccale donc l'agression du système dentaire.

- Effet du fluor dans les eaux de boisson d'après différents auteurs

Le Water quality criteria donne, à partir des observations de différents auteurs une liste d'effets pour différentes concentrations. Les avis des spécialistes ne sont pas toujours concordant en particulier sur le seuil d'apparition de l'émail tacheté. Il semble que la concentration 1,5 mg/l soit la limite admise avant l'apparition de désordres sérieux.

Concentration en fluorures mg/l	Effets
0,2	Email tacheté chez 1 % d'enfants
0,6	Pas d'effet
0,7	Légère fluorose chez 8,5 % d'enfants
0,8	Pas d'effet
0,8 à 0,9	Email légèrement tacheté
0,8 à 1,5	Seuil de l'email tacheté
0,9	Email légèrement tacheté
0,9	Email tacheté en cas d'ingestion d'une grande quantité d'eau
0,9	Concentration critique pour l'email tacheté
1,0	Seuil de l'email tacheté
1,0	10 % d'enfants ont l'email tacheté
1,0	90 % des enfants ont l'email tacheté
1,0 à 2,0	Email légèrement tacheté
1,2	Pas d'effet à cette concentration
1,4	Pas d'ostéosclérose
1,5	Concentration limite pour les eaux potables
1,7 à 1,8	50 % d'enfants ont les dents tachetées
2,0	Email tacheté et structure fragile des dents
2,0 à 3,0	Dents tachetées de manière irrégulière
2,5	75-80 % d'enfants avec des dents tachetées
2,5	Fluorose non évidente
3 à 4	Pas de fluorose chronique
4 à 5	Email tacheté
4,0	90 % d'enfants avec des dents tachetées
4,0	Pas de désordre autre que des dents tachetées
4,4 à 12	Fluorose chronique, le squelette est atteint
.../...	

Concentration en fluorures mg/l	Effets
5,0	Pas d'effet sur la taille, le poids et les os
6,0	Seuil de l'action sur les os
6,0	100 % d'enfants ont des dents tachetées
6,0	Ecaillage de l'email
8,0	Pas de changements importants sur le squelette mais dents tachetées
10	Quelques cas de fluorose osseuse
11,8	Intoxication chronique chez les adultes
12	Affection générale des dents
115	Dose sublétale dans l'eau potable
180 à 2000	Dose létale dans l'eau potable

- Normes d'utilisation

Des normes d'utilisation des eaux de distribution publiques ont été établies dans certains pays, mais cette réglementation ne semble pas, pour la France tout au moins, être appliquée avec sévérité ; elle ne précise qu'un seuil tolérable :

France : 1 mg/l [11]

Espagne : 1,5 mg/l [12]

Etats Unis - Canada : 0,7 à 1,2 mg/l [13]

Il est indispensable, à la suite de ce rappel sur les effets biologiques et la toxicité du fluor, de faire la remarque importante suivante :

La synthèse géochimique effectuée au cours de ce rapport montre que le fluor peut coexister en solution dans les eaux sous deux formes : ionique et complexe.

La forme complexe "dissimulée" n'est pas toxique dans les conditions d'équilibre d'une eau considérée et l'on ne devrait prendre en compte, pour évaluer la toxicité propre du fluor, que la seule fraction ionisée.

En fait, ce serait simpliste, car l'existence de formes non ionisées (complexes) est en rapport étroit avec le pH (voir dosage du fluor) et avec la concentration des cations Ca, Na, Mg des anions SO<sub>4</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> qui modifient le produit de solubilité et interfèrent sur le coefficient d'ionisation. La concentration en ions F<sup>-</sup> actifs peut donc être très largement modifiée avec la variation de l'un ou l'autre de ces paramètres.

Dans le cas particulier des eaux potables, ceci est très important. En effet, les eaux ingérées subissent des variations importantes au cours du transit digestif : l'eau est acidifiée par le liquide gastrique riche en acide chlorhydrique, il se forme des complexes du type FH. Par contre au niveau de l'intestin, de la circulation lymphatique et du sérum, l'alcalinisation et l'enrichissement en ions sodium, favorisent l'ionisation totale du fluor et l'augmentation de la teneur en ions F<sup>-</sup> actifs.

Par conséquent, il apparaît raisonnable de prendre en compte la concentration totale en fluor pour fixer les teneurs toxiques dans les eaux potables.

## 5. Essai de définition d'une fourchette optimale

5.1. GALAGAN [14] a analysé les réponses physiologiques liées aux relations température extérieure et consommation d'eau. Les spécialistes de l'O.M.S. [1] ont calculé la concentration optimale en fluor des eaux de consommation humaine comme une fonction du C.F.I. (Community fluorosis index) et de la température moyenne annuelle avec certaines hypothèses sur la position des lignes de regression des températures moyennes annuelles.

La formule établie est la suivante :

$$\text{ppm F} = \frac{\text{CF1} - 0,162}{t_{\text{an}} (1,4558 t - 53,3950)} + 0,4$$

$t$  = est la température moyenne annuelle exprimée en degré Fahrenheit.

GALAGAN a obtenu dans la bande des températures allant de 50 à 70°F soit de 10 à 21°C pour la valeur du CF1 de la concentration optimale en fluor la valeur de 0,374 ; le CF1 de la concentration maximum permise en fluor est égal à 0,4 et le CF1 de la concentration limite à 0,6.

Le tableau suivant résume les résultats liant la concentration en fluor et la température moyenne annuelle.

Température moyenne annuelle		Concentration optimale en ppm	Concentration maximum permise en ppm	Concentration limite
°F	°C			
50	10	1,0	1,074	1,640
55	13	0,82	0,87	1,27
60	15,5	0,71	0,75	1,04
65	18	0,64	0,67	0,89
70	21	0,59	0,61	0,80

5.2. Le Water quality criteria [15] propose de son côté des teneurs souhaitables en fonction de la température moyenne annuelle du lieu de consommation et propose les concentrations suivantes :

Température moyenne annuelle en °C	Limites recommandées en ppm		
	inférieure	moyenne	supérieure
10 - 12	0,9	1,2	1,7
12 - 14	0,8	1,1	1,5
14 - 18	0,8	1,0	1,3
18 - 24	0,7	0,9	1,2
24 - 26	0,7	0,8	1,0
26 - 32	0,6	0,7	0,8

5.3. Dans un travail récent [2] P.J. GARNIER a procédé à différentes analyses d'eau minérale et d'eau de distribution publique de la France :

261 eaux de distribution

26 eaux thermales

18 eaux minérales

L'auteur considère que la concentration optimale se place entre 0,6 ppm (St. Amand-les-Eaux) et 1,3 ppm (Les Ouches) et c'est cette fourchette qui a été adoptée dans la classification des eaux synthétisée dans la carte annexe.

## 6. Teneur en F<sup>-</sup> de quelques eaux de distribution publiques et de quelques eaux minérales de la France

L'étude de P.J. GARNIER [2] montre que la plupart des eaux de distribution (cf. carte hors texte) ont des teneurs en F<sup>-</sup> très faibles en particulier dans le Bas-Rhin : Rosheim : 0,06 ppm, Eschau, Haguenau, Strasbourg : 0,07 ppm, Saverne : 0,16 ppm.

Des concentrations excessives ont été relevées à Comines dans le Nord (4,75 ppm) et à Soulac-sur-Mer dans la Gironde (4,37 ppm).

Les concentrations pouvant constituer une bonne thérapeutique des caries dentaires se rencontrent aux Ouches (1,3 ppm), Bordeaux (1,25 ppm), Ranville (1,20 ppm) et St. Amand-les-Eaux (0,59 ppm).

Dans les eaux thermominérales on relève les valeurs de 0,2 ppm à Volvic et Vittel Grande Source, 0,5 à Evian et les valeurs élevées dans le bassin de Vichy : 8 ppm à St. Yorre, 6,2 ppm Eaux Célestins, 6 ppm à Néris-les-Bains, 5 à la Bourboule, 3,80 à St. Gervais-les-Bains. Les valeurs optimales se rencontrent à Plombières (1,4 ppm), Chatel-Guyon (0,82 ppm), Vittel Hépar (0,62 ppm), Contrexéville (0,50 ppm).

A la suite de cette étude, les eaux de distribution françaises apparaissent comme étant hypofluorées alors que les eaux thermominérales sont plutôt hyperfluorées. Dans les deux cas les effets pathologiques n'ont pas encore été analysés.

Une telle étude doit, pour être représentative, être étendue à l'ensemble du territoire français en prenant en considération la nature lithologique du système aquifère exploité. Pour les eaux thermominérales, il importe de tenir compte de la température et des phénomènes secondaires de complexation (?) qui peuvent intervenir.

## 7. Fluoration et défluoration

Pour corriger les eaux de distribution, il importera dès qu'une législation aura été établie et promulguée de procéder à des opérations de fluororation ou de défluoration.

7.1. La fluororation est couramment pratiquée aux Etats-Unis et au Canada [13] où 60 millions d'habitants aux U.S.A. (34,5 % de la population) et 4 millions au Canada utilisent de l'eau corrigée.

Son emploi systématique découle de l'étude des réactions du  $F^-$  sur le  $Ca_3(PO_4)_2$  pur et sur l'os. On a montré le rôle important de la fluoro-apatite formée, bien moins soluble dans les acides que l'hydroxyapatite, dans la réduction du nombre de caries dentaires enregistrées.

### 7.2. La défluoration

Elle peut être tout aussi nécessaire, elle est le résultat des études physiologiques, anatomo-pathologiques, toxicologiques qui montrent les effets désastreux du fluor, à concentrations élevées, où ses effets sont en rapport direct avec son action mobilisante vis-à-vis du  $PO_4^{3-} F^-$ .

#### • Principe de la défluoration

Le fluor est susceptible de former des complexes solubles ou insolubles. Le principe de la défluoration est donc simple et consiste à utiliser des réactions donnant lieu à la formation de complexes insolubles permettant de ramener la concentration du fluor à une teneur optimale compatible avec les effets favorables sur la santé humaine.

Une première méthode consiste à faire passer l'eau hyperfluorée sur de l'apatite naturelle ou de la poudre d'os. Ce qui permet de bloquer le fluor sous forme de fluoro-apatite peu soluble par un simple mécanisme d'échange d'ions.

Une seconde méthode consiste, comme BORCEFF l'a montré le premier, à piéger le  $F^-$  par simple traitement de coagulation des eaux au moyen du sulfate d'alumine. L'expérience montre que les fluorures dissous ne se

comportent pas de la même façon en présence de l'hydroxyde d'alumine. La cinétique de fixation est différente en fonction du cation lié au F<sup>-</sup> et en fonction du pH. De plus l'eau ainsi traitée peut contenir une forte dose d'aluminium dissous. Aussi, est-il préférable de filtrer l'eau directement sur alumine activée.

Parmi les travaux réalisés dans ce domaine depuis 1960, J.L. LACHAIZE [16] signale :

- The treatment of domestic water supplies by lithotamnium calcareum in Coll. int. CNRS n° 103 - pp. 61-68 (1960).
- Separation of fluoride by ion echangers by POPA I., BORS Gh., IONID N. in Farmacia (Bucarest) T. 16 (6), pp. 335-339 (1968).
- Defluoridation by BHAKUNI T.S., SHARMA N.N. Environ Health (Inde) t. 4 (1), pp. 11-16 (1962).
- Defluoridation by SEETHAPATI Raa Environ Health (Inde) t. 6 (1), pp. 11-12 (1964).
- Defluoridation by BHAKUNI et SASTRY Environ Health (Inde) t. 5 (4), pp. 312-19 (1963).
- Consulter également DEGREMONT (1966)  
Mémento technique de l'eau.

## CONCLUSIONS

Etant donné les conséquences sur le plan de la santé humaine qu'entraîne l'absorption d'une eau hypo ou hyperfluorée, la teneur en fluor des eaux de distribution publique doit être prise en considération au même titre d'ailleurs que celle en oligo-éléments nocifs tels Pb, Sr.

Il n'est pas possible d'entreprendre sur l'ensemble du territoire l'analyse de toutes les eaux de boisson, mais les systèmes aquifères fluorés et ceux pour lesquels on est en droit d'attendre, en raison de la nature lithologique des formations, la présence de F, devraient faire l'objet des premières investigations. Parallèlement, une enquête médicale devrait être réalisée auprès des dentistes des régions considérées, par des organismes dépendant du Ministère de la Santé publique comme l'INSERM (Institut d'étude et de recherche médicale).

Sur une région-test, choisie à la suite de cette recherche pour sa teneur élevée ou trop faible en F<sup>-</sup>, des opérations de défluoration ou de fluoration devraient être entreprises sous contrôle rigoureux des organismes médicaux de l'Etat.

## INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] OMS (1970)  
Fluoride and human health.  
Edit. OMS Genève.
- [2] GARNIER P.J. (1972)  
Le dosage du fluor dans les eaux potables en France.  
Thèse 3ème cycle - Université Louis Pasteur de Strasbourg.  
U.E.R. d'Odontologie (Inédit - ronéotypé).
- [3] Groupe de travail sur la prévention des caries par le fluor.  
Ministère de la santé publique et de la Sécurité sociale.  
C.R. des réunions du 26 mars, 11 juin et 16 novembre 1971.
- [4] FLEISCHER M. et ROBINSON W.D. (1963)  
Some problems of the geochemistry of fluorine in Studies in analytical geochemistry.  
The Royal Society of Canada, special publication, n° 6, pp. 58-75.
- [5] ROY CARPENTER (1969)  
Factors controlling the marine geochemistry of fluorine.  
Geochemica et Cosmochimica Acta, Vol. 33, pp. 1153-67.
- [6] CADEK-MALKOVSKY (1965)  
Contribution to the problems of fluorine at low temperatures.  
Symp. Prob. Postmagmatic ore deposits - Prague, Geological Survey of Czechoslovakia, Prague.
- [7] ELLIS A.J. and MAHON W.A.J. (1964)  
Natural hot hydrothermal systems and Experimental hot water/rock interactions.  
Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 28 (August) n° 8, pp. 1323-1357.
- [8] MAHON W.A.J. (1964)  
Fluorine in the natural thermal waters of New Zealand.  
New Zealand Journal of Science, Vol. 7, Mars, n° 1, pp. 4-28.
- [9] SERAPHIN R.H. (1951)  
Some aspects of the geochemistry of fluorine.  
Massachusetts Institute of Technology.

- [10] SMITH F.A. et HODGE H.C. (1959)  
Fluoride toxicity in MUHLER J.C. et HINE M.K.  
Ed. Fluorine and dental health - Bloomington Indiana  
university Press.
- [11] Journal Officiel n° 74 du 27 mars 1962.  
Ed. J.O. 26, rue Dessaix - Paris 15ème.
- [12] Codigo alimentario (1963)  
Ministère de la Santé publique - Madrid.
- [13] Task group report (1967)  
Status of fluoridation in the United states and Canada.  
Journ. am. water works ass., t. 59, pp. 440-45.
- [14] GALAGAN D.J. et LAMSON G.G. (1953)  
Publ. Health report (Washington) 68, pp. 497-508.
- [15] Water quality criteria (1971)  
State water quality control board - Sacramento California  
Publ. n° 3 a, pp. 189-191 - Fluorides.
- [16] LACHAIZE J.L. (1969)  
Problèmes posés par la teneur en fluor des eaux servant à  
l'alimentation.  
Normes internationales.  
Rapport B.R.G.M. inédit - 69 SGL 224 HYD - Juillet.

oo

