

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Dernière mise à jour : 27/09/2011

RESPONSABLE DU PROGRAMME

M. BISSON : michele.bisson@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ À LA RÉDACTION

A. BARNAUX - M. BISSON - F. GHILLEBAERT - D. GUILLARD - K. TACK

Historique des révisions et addendums

Version	objet	commentaires	Date
1	Rédaction		2008
2.1.	Validation par les experts externes		2009
2.2.	Insertion du résumé et de l'addendum 1		Septembre 2011

DOCUMENTATION

D. GUILLARD

Document révisé avec la collaboration du Docteur Baert, de Monsieur le Professeur Haguenoer et de Monsieur Benoit Hervé- Bazin

Afin d'avoir une meilleure compréhension de cette fiche, les lecteurs sont invités à se référer à la méthodologie de renseignements.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

SOMMAIRE

SOMMAIRE	2
RÉSUMÉ	5
1. GÉNÉRALITÉS	9
1.1 Identification/caractérisation	9
1.2 Principes de production	10
1.3 Utilisations	11
1.4 Principales sources d'exposition	13
Aucune donnée n'est disponible.	15
2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION	15
2.1 Paramètres physico-chimiques	15
2.2 Comportement	17
2.2.1 Dans l'eau	17
2.2.2 Dans les sols	18
2.2.3 Dans l'air	18
2.3 Persistance	18
2.3.1 Dégradation abiotique	18
2.3.2 Biodégradation	18
2.4 Bio-accumulation et métabolisme	19
2.4.1 Organismes aquatiques	21
2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux	26
3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES	27
3.1 Devenir dans l'organisme	27
3.2 Toxicologie aiguë	30
3.3 Toxicologie chronique	37
3.3.1 Effets généraux	37
3.3.2 Effets cancérogènes	40

ACIDE FLUORHYDRIQUE

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement	42
3.4 Valeurs toxicologiques de référence	42
3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS	43
3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA	44
4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES	45
4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë	46
4.1.1 Organismes aquatiques	46
4.1.2 Organismes terrestres	61
4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique	61
4.2.1 Organismes aquatiques	61
4.2.2 Organismes terrestres	77
5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES	80
5.1 Classification - Milieu de travail	80
5.2 Nomenclature Installations classées (IC)	81
5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France	81
5.4 Valeurs utilisées pour la population générale	81
5.4.1 Qualité des eaux de consommation	81
5.4.2 Qualité de l'air	82
5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	83
5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC).	83
Propositions de l'INERIS	83
5.5.1 Compartiment aquatique	83
5.5.2 Compartiment sédimentaire	84
5.5.3 Compartiment sol	84
5.5.3 Compartiment terrestre	85
6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT	85
6.1 Familles de substances	85
6.2 Principes généraux	85
6.2.1 Eau	85

ACIDE FLUORHYDRIQUE

6.2.2 Air	86
6.2.3 Sols	87
6.2.4 Autres compartiments	88
6.3 Principales méthodes	88
6.3.1 Présentation des méthodes	88
6.3.2 Autres méthodes	89
6.3.3 Tableau de synthèse	89
7. BIBLIOGRAPHIE	89
8. ADDENDUM	105
ADDENDUM 1 (2011 / VTR)	105
1. Introduction	105
2. Nouvelle version du paragraphe 3.4.	105
3.4. Valeurs toxicologiques de référence	105
3.4.1. Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'OEHHA, l'OMS, le RIVM, Santé Canada et l'US EPA	105
3.4.2. Valeurs toxicologiques de référence retenues par l'INERIS	107

ACIDE FLUORHYDRIQUE

RÉSUMÉ

► Généralités - Principales Utilisations - Concentrations ubiquitaires

L'acide fluorhydrique (HF) est un gaz incolore de production industrielle. Il est utilisé dans la production de substances fluorocarbonées, de solutions aqueuses d'HF, dans la synthèse d'hexafluorure d'uranium, dans l'alkylation des produits dérivés du pétrole et dans la synthèse de produits chimiques. Le HF est présent dans l'air urbain à des niveaux de l'ordre de 0,03 à 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, ne dépassant pas 2 à 3 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.

Classification :

Adaptation n° 29 de la directive 67/548/CEE : T+, R26/27/28 - C, R35.

Règlement CLP (CE) n° 1272/2008 : Acute Tox. 2, H330 - Acute Tox. 1, H310 - Acute Tox. 2, H300 - Skin Corr.1A, H314.

► Données toxicologiques

▪ Toxicocinétique

Chez l'homme, l'HF est rapidement absorbé par les trois voies : inhalation, orale et cutanée. Il n'est pas métabolisé. Les fluorures sont majoritairement éliminés par voie urinaire.

Chez l'animal, l'absorption serait de 100 % pour une exposition par inhalation. L'absorption cutanée a été mise en évidence mais n'a pas été quantifiée. Le passage sanguin est rapide, la distribution se fait majoritairement vers les os et les dents.

▪ Toxicité aiguë

Chez l'homme, l'HF induit des irritations des muqueuses oculaires, nasales et respiratoires pouvant évoluer vers des lésions de type brûlure chimique. Les signes cliniques sont une hyperémie des conjonctives oculaires, un larmoiement, de la toux et de la dyspnée. Ces signes disparaissent en fin d'exposition mais les lésions caustiques peuvent induire un œdème aigu pulmonaire d'apparition retardée, associé à des ulcérations. Des brûlures cutanées surviennent lors de contact cutané.

Il existe un risque d'hypocalcémie par complexation du calcium sanguin.

Chez l'animal, des irritations des muqueuses oculaires, nasales et respiratoires sont également observées. Les DL_{50} pour une 1 heure d'exposition sont comprises entre 400 et 1 320 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ chez le rat.

▪ Toxicité chronique

- Effets systémiques

Chez l'homme, l'HF induit des irritations oculaires, des larmoiements, une vision trouble, une dyspnée, des nausées, des douleurs épigastriques, des vomissements et des troubles mentaux. Pour

ACIDE FLUORHYDRIQUE

des concentrations supérieures à $20,5 \text{ mg.m}^{-3}$, sont rapportés des douleurs des jambes, des pertes de mémoire, une ostéoarthrite, des atteintes pulmonaires restrictives et obstructives et une hématurie.

Chez l'animal, les rares effets observés sont des atteintes pulmonaires (infiltration leucocytaire au niveau des parois alvéolaires pulmonaires et des hémorragies pulmonaires), des altérations des cellules sanguines, une dégénérescence stéatosique et nécrotique hépatique, une fibrose rénale, une altération des testicules.

- Effets cancérogènes

Les données chez l'homme rapportent une augmentation de l'incidence des cancers pulmonaires, de la vessie et du pancréas, mais les co-expositions au cours de ces études ne permettent pas de conclure. L'Union Européenne, qui est le seul organisme ayant évalué ces effets, juge que les résultats disponibles ne permettent pas de le classer. Il n'existe pas de données chez l'animal.

- Effets sur la reproduction et le développement

La seule étude disponible rapporte la présence d'une dégénérescence des testicules et d'une ulcération du scrotum chez le chien.

- **Choix de VTR**

Substances chimiques (n° CAS)	Type d'effet (A seuil/sans seuil)	Voie d'exposition (durée)	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Source et année de révision de VTR	Date de choix
Acide fluorhydrique (7664-39-3)	A seuil	Inhalation (aiguë)	300	MRL = $16,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg.m}^{-3}$ (0,02 ppm)	ATSDR, 2003	2011
		Inhalation (chronique)	10	REL = $0,014 \text{ mg HF.m}^{-3}$	OEHHA, 2003	2011

► Devenir environnemental et données écotoxicologiques

- **Devenir environnemental**

- Persistance

Paragraphe non pertinent.

- Comportement

L'acide fluorhydrique est très soluble dans l'eau et se dissocie en ions H_3O^+ et en ions F^- .

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Généralement, les ions F^- dans les sols forment des complexes d'aluminium ou de calcium et sont alors considérés comme immobiles, retenus par la fraction minérale. Les ions F^- peuvent aussi être transportés vers les eaux de surface par ruissellement mais leur lixiviation semble limitée.

Dans l'atmosphère, l'acide fluorhydrique (HF) est essentiellement présent sous forme gazeuse.

- Bioaccumulation

Indépendamment du groupe taxonomique étudié, le BCF du fluorure est faible, il est considéré comme faiblement bioaccumulable.

▪ Ecotoxicité pour les organismes aquatiques

La substance est un acide et les résultats d'écotoxicité obtenus dépendent de la dureté du milieu d'essai.

○ de la colonne d'eau

- Ecotoxicité aiguë

Sur l'ensemble des données pour les organismes aquatiques, les invertébrés dulçaquicoles et marins semblent être les plus sensibles avec des $C(E)L_{50}$ de 45,8 et 17,1 $mg F.L^{-1}$ respectivement.

- Ecotoxicité chronique

La moyenne des NOEC du fluorure vis-à-vis des organismes aquatiques est de 113,7, 110,7, 26,5, 16,9, 18,51 et 12,7 $mg.L^{-1}$ respectivement pour les bactéries, les protozoaires, les algues, les invertébrés, les poissons et les amphibiens.

○ benthiques

- Ecotoxicité aiguë et chronique

Aucun résultat d'essai valide n'a pu être trouvé dans la littérature.

▪ Ecotoxicité pour les organismes terrestres, y compris la faune terrestre

- Ecotoxicité aiguë

Pour les organismes terrestres, aucune étude valide de la toxicité aiguë du fluorure par le sol (végétaux, invertébrés) ou par voie orale (oiseaux, mammifères) n'a été recensée.

- Ecotoxicité chronique

Les NOEC du fluorure vis-à-vis des micro-organismes du sol sont comprises entre 106 et 3 000 $mg.kg^{-1}$. Pour les invertébrés et les micro-organismes du sol, les NOEC sont comprises entre 800 et 1 200 $mg.kg^{-1}$. Pour les vertébrés, les ruminants semblent être le groupe taxonomique le plus sensible avec des NOEC d'environ 30 $mg F.kg^{-1}$ de nourriture. De plus, les espèces sauvages semblent plus sensibles que les espèces domestiques, mais aucune NOEC n'est disponible.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

▪ PNEC

Substances chimiques (n° CAS)	Compartiment	Facteur d'extrapolation	Valeur de PNEC	Unité	Source (Année)
Acide fluorhydrique (7664-39-3)	PNEC _{eau}	10	0,4	µg.L ⁻¹ (eau douce)	INERIS, 2009
	PNEC _{sed} *	-	-	µg.L ⁻¹ (eau dure)	INERIS, 2009
	PNEC _{sol}	10	11	µg.kg ⁻¹ de sol sec	INERIS, 2009
	PNEC _{orale}	30	1	mg.kg ⁻¹ de nourriture sèche	INERIS, 2009

*= Compte tenu du K_{oc} et du log de K_{ow}, la détermination d'une PNEC_{sed} n'est pas jugée pertinente.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

1. GÉNÉRALITÉS

1.1 Identification/caractérisation

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
HF	7664-39-3	231-634-8	Acide fluorhydrique Fluorure d'hydrogène Hydrofluoric acid Hydrofluoride	Gaz incolore irritant et suffoquant

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

L'acide fluorhydrique, produit industriellement, atteint généralement un degré de pureté au moins égal à 99,9% (HSDB, 2005).

Impuretés (HSDB, 2005)

- 0,015 % d'acide hexafluorosilicique,
- 0,003 % de dioxyde de soufre,
- 0,05 % d'acide sulfurique,
- 0,02 % d'eau

Les solutions d'acide fluorhydrique dans l'eau sont titrées à 38 %, 47 %, 53 % et 70 % de produit pur. Les solutions d'acide fluorhydrique à 38,2 % forment un mélange binaire azeotropique.

Le tableau ci-dessous donne les spécifications d'une qualité typique d'acide fluorhydrique du commerce avec la méthode d'analyse correspondante (Kirk Othmer, 2004) :

Composé	Quantité du produit mesurée (1)	Méthode analytique
	HF gazeux	
HF, % (p/p) (3)	99,95 (2)	différence
Acide non volatil (ppm)	100	évaporation/dosage
Dioxyde de soufre (ppm)	50	iodométrie
Eau (ppm)	200	conductimétrie
Arsenic, (ppm)	125	colorimétrie
Acide fluorosilicique (ppm)	100	colorimétrie

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Composé	Quantité du produit mesurée (1)	Méthode analytique
	<u>HF aqueux</u>	
HF, % (p/p) (3)	70-72	dosage
acide non volatil (ppm)	200	évaporation/dosage
dioxyde de soufre (ppm)	100	iodométrie
Arsenic (ppm)	18	colorimétrie
Acide fluorosilicique (ppm)	100	colorimétrie

(1) valeur maximale de l'impureté quantifiée pour la qualité de l'acide fluorhydrique spécifié,

(2) quantité minimale requise pour le produit spécifié.

(3) (p/p) poids / poids.

1.2 Principes de production

L'acide fluorhydrique, connu dès le 19^{ème} siècle, a trouvé les premiers débouchés commerciaux avec les solutions aqueuses. L'acide fluorhydrique gazeux a été mis sur le marché en 1930, essentiellement pour l'industrie des composés organiques fluorés. C'est après la deuxième guerre mondiale que la production industrielle de cette substance a pris son essor (Kirk Othmer, 2004).

La production industrielle de l'acide fluorhydrique est basée sur l'action de l'acide sulfurique sur le fluorure de calcium (CaF₂) que l'on trouve à l'état naturel dans le « spath fluor, ou fluorine ». Le spath fluor est préalablement réduit en poudre et doit contenir au minimum 97 % de fluorure de calcium. Le mélange de fluorure de calcium - acide sulfurique, en léger excès pour assurer la conversion complète de la fluorine, est porté à la température de 100 à 300 °C.

L'acide fluorhydrique gazeux formé est purifié par élimination des impuretés gazeuses plus lourdes que l'acide fluorhydrique et les particules solides, puis par distillation des gaz préalablement refroidis (Ullmann, 1996).

Les unités de production, qui étaient initialement de simples fours rotatifs, ont été modifiées par l'ajout de pré-mixeurs, de pré-réacteurs et d'un système de recyclage, dispositif interne à l'appareillage, permettant la récupération des produits non utilisés dans la fabrication, ce qui optimise la productivité (Ullmann, 1996).

Actuellement, le tonnage de production le plus important des produits fluorés est celui de l'acide fluorhydrique (Kirk Othmer, 2004)

L'acide fluorhydrique et les solutions aqueuses à 70 % sont stockés et transportés dans des citernes ou des wagons-citernes. Pour la vente de quantités moins importantes, on utilise des petits containers, des cylindres ou encore des bouteilles en polyéthylène pour les solutions aqueuses à 50 ou 70 % (Kirk Othmer, 2004).

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Aux USA, l'exploitation des minerais a cessé depuis 1996. La matière première est importée ou prélevée sur les stocks de la Défense Nationale (ATSDR, 2003).

En 2001, les USA ont produit 350 000 t d'acide fluorhydrique. Toutefois le tonnage de production de l'acide fluorhydrique pourrait baisser du fait du recyclage de certains produits fluorés et d'une utilisation en baisse constante de certaines autres substances fluorées considérées comme nuisibles pour l'environnement (Kirk Othmer, 2004).

Solution d'acide fluorhydrique dans l'eau : on distille un mélange de fluorure de calcium avec de l'acide sulfurique. La concentration du produit commercialisé contient entre 17 et 53 % de produit pur (HSDB, 2005).

1.3 Utilisations

L'utilisation de l'acide fluorhydrique, en chimie minérale et organique, se répartit selon 6 grands domaines (Kirk Othmer, 2004) :

- 57 % pour la fabrication des substances fluorocarbonées,
- 20 % pour les solutions aqueuses d'acide fluorhydrique,
- 14 % dans l'industrie de l'aluminium,
- 3 % dans l'industrie nucléaire,
- 3 % pour des opérations d'alkylation sur des produits dérivés du pétrole,
- 3 % pour la fabrication de produits chimiques.

Les substances fluorocarbonées :

L'acide fluorhydrique réagit avec de nombreux composés organiques en présence de catalyseur approprié, sous des conditions de température et de pression définies pour former de nombreux composés fluorés. Ces substances fluorocarbonées fournissent des secteurs d'activité variés, elles sont retrouvées notamment dans les aérosols, les gaz propulseurs, les fluides réfrigérants (fréon), les solvants de dégraissage, les matières plastiques (mousse polyuréthane, polymères comme le polytétrafluoréthylène ou téflon), les agents d'extinction des incendies et dans la fabrication des anesthésiants fluorés.

Les chlorofluorométhanés 11, 12 et 22 et les chlorofluoroéthanés 113, 114 et 115 élaborés à partir de l'acide fluorhydrique et des hydrocarbures correspondants sont majoritaires dans la production industrielle des substances fluorocarbonées. Toutefois, l'utilisation de certaines substances, comme les chlorofluorométhanés 11 et 12 (utilisés dans les aérosols et les gaz propulseurs), a été réduite car elles sont nuisibles à la couche d'ozone de la stratosphère.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

L'industrie nucléaire :

L'hexafluorure d'uranium UF_6 , est lié au cycle du combustible nucléaire, procédé permettant l'obtention du combustible pour les réacteurs nucléaires et les armes nucléaires.

La synthèse d'hexafluorure d'uranium UF_6 issue d'une série de traitements du minerai d'uranium U_3O_8 ou « Yellowmowcake » requiert l'utilisation de l'acide fluorhydrique dans l'étape d'hydrofluoration du dioxyde d'uranium. Le tétrafluorure d'uranium, ainsi formé, sera oxydé en hexafluorure d'uranium par le fluor, point d'entrée du procédé d'enrichissement de l'uranium.

Industrie pétrolière

Le pétrole et les produits légers issus du pétrole, permettent l'obtention de carburants à très haut indice d'octane. L'acide fluorhydrique et l'isobutane sont mixés avec des oléfines à 40 °C puis stabilisés. L'acide fluorhydrique est recyclé, l'alkylat est lavé à l'eau puis séché. L'acide fluorhydrique catalyse une gamme très large de réactions dans ce type de procédé. La demande croissante de carburant à haut indice d'octane pour les moteurs à essence sans plomb, rend ce procédé d'alkylation très performant au niveau de la rentabilité.

L'acide sulfurique est concurrent de l'acide fluorhydrique dans ce procédé surtout quand il est un sous produit d'une industrie de proximité. L'alkylation des propènes et de l'isobutane est plus performante avec l'acide fluorhydrique, celle du pentène et du n-butène est plus performante avec l'acide sulfurique.

Industries chimiques :

L'acide fluorhydrique sert de réactif mais c'est aussi une source d'obtention du fluor dans l'industrie chimique pour les dérivés fluorés. Les produits chimiques organiques ou inorganiques issus de l'acide fluorhydrique ont leurs spécificités et résultent de procédés de fabrication complexes et font l'objet de marques déposées. Ils sont retrouvés comme intermédiaires de synthèse en pharmacie, dans la fabrication de fibres (GORE-TEX) dans la fabrication d'élastomères fluorés, de liquides inertes et dans quelques dérivés à usage agricole. L'acide fluorhydrique sert à la fabrication du trifluorure de bore, du trifluorure de soufre et de fluoborates.

Même si certains de ces produits ne sont pas très demandés, leur spécificité les rend indispensables sur le marché des produits fluorés.

Solutions aqueuses :

Les domaines d'utilisation des solutions aqueuses d'acide fluorhydrique sont les suivants :

- décapage chimique,
- décapage de certains aciers inoxydables en feuille (solution à 70 %),
- gravage de surface en verre,
- extraction de métaux rares,

ACIDE FLUORHYDRIQUE

- nettoyage des joints silicone dans l'industrie électronique (solution à 49 % d'acide fluorhydrique),
- purification du quartz.

Industrie de l'aluminium :

De grandes quantités d'acide fluorhydrique sont consommées pour la production du fluorure d'aluminium (CAS 7784-18-1) et de la cryolite synthétique (CAS 15096-52-3) utilisés dans l'industrie de l'aluminium. Ils sont ajoutés aux bains d'alumine en fusion dont l'électrolyse conduit à produire de l'aluminium élémentaire. La production de l'acide fluorhydrique est, dans la majorité des cas, directement intégrée au procédé de fabrication de l'aluminium.

Cette production, effectuée à la demande, n'est pas comptabilisée dans le tonnage d'acide fluorhydrique mis sur le marché.

1.4 Principales sources d'exposition

Il y a peu d'études spécifiques relatives à la présence de l'acide fluorhydrique dans l'environnement car les mesures portent soit sur le fluor soit sur les fluorures englobant les composés fluorés et l'acide fluorhydrique.

Air

Les fluorures présents dans l'atmosphère sont émis soit naturellement, soit à partir de sources humaines. Globalement, la répartition respective acide fluorhydrique/fluorures inorganiques sous forme de particules dans l'air est estimée à 75 / 25 %.

Le fluor et les fluorures de silicium sont hydrolysés dans l'atmosphère pour former de l'acide gazeux (OMS IPCS, 2002 ; ATSDR, 2003). Il est reconnu que l'acide fluorhydrique réagit avec beaucoup de composés de l'atmosphère, présents sous forme d'aérosol ou de vapeur. Toutefois, aucune information n'est connue sur le comportement de l'acide fluorhydrique vis à vis des substances communément présentes dans l'atmosphère (ATSDR, 2003).

La concentration d'acide fluorhydrique dans l'air ambiant dépend de l'environnement : conditions météorologiques, distance du point source au point de mesure (ATSDR, 2003).

Les deux études mentionnées ci-dessous, se rapportent aux teneurs en acide fluorhydrique dans l'air ambiant :

- aux USA, la teneur en acide fluorhydrique dans l'air pour les années 1985, était estimée à une valeur allant de 1 à 7,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (ATSDR, 2003).
- En 1986, au sud de la Californie, un suivi de la concentration d'acide fluorhydrique dans l'air a été effectué sur 9 sites durant les 8 derniers mois de l'année. Les concentrations moyennes d'acide fluorhydrique variaient entre 0,13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 0,22 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Au cours de cette étude, il a été constaté que la teneur la plus basse et la plus élevée, avaient été déterminées sur des plages désertes avec des valeurs

ACIDE FLUORHYDRIQUE

respectives de $0,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $1,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$. D'une manière générale, les niveaux étaient constants et répartis sur l'année malgré l'enregistrement d'un pic d'acide fluorhydrique resté inexpliqué puisque aucun signalement de rejet accidentel d'acide fluorhydrique n'avait été signalé par des raffineries ou des usines de produits chimiques implantées dans la région (ATSDR, 2003).

Des études se rapportant à la teneur des fluorures gazeux dans l'air permettent de faire un point de comparaison avec les deux exemples précédents :

- Aux USA, dans les années 1966, 1967 et 1968, 9 175 prélèvements d'air ont révélé que 97 % des échantillons provenant de milieux urbains et 87 % de zones rurales, contenaient moins de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de fluorures (limite de détection). L'échantillon le plus élevé était celui d'un prélèvement effectué en milieu urbain avec $1,89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de fluorure. Soixante quinze pour cent de ces teneurs mesurées proviendraient de l'acide fluorhydrique présent dans l'atmosphère (ATSDR, 2003).

Les niveaux de concentration des fluorures gazeux dans l'air ambiant, incluant l'acide fluorhydrique sous forme gazeuse ou particulaire, que ce soit en milieu urbain ou rural, ne dépassent pas 2 ou $3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS IPCS, 2002). Toutefois, les études rapportées par l'OMS IPCS (2002) mentionnent des valeurs nettement plus basses : $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à Toronto (Canada), moins de $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans 147 villes non industrielles et 24 villes rurales des USA, moins de $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ dans une ville du Royaume Uni.

Une exception est citée pour la Chine avec un site générateur de fluorures, dont la teneur en fluorure a atteint $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (OMS IPCS, 2002)

Remarque :

Le CITEPA (2007) suit depuis 1990 les émissions dans l'air de l'hexafluorure de soufre dont les effets dans l'environnement, sont associés au réchauffement de la planète. Entre 1990 et 2005, les émissions ont baissé de 35 % passant de 2 053 kt CO₂e en 1990 à 1 338 kt CO₂e en 2005 (kt CO₂e : kilotonne en équivalent d'oxyde carbonique).

Eau

Il n'y a aucune donnée propre à l'acide fluorhydrique pour les eaux dans les données consultées.

L'acide fluorhydrique est dissocié dans l'eau en H⁺ et F⁻ ce qui conduit à la formation de fluorures.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Sols et sédiments

Aucune donnée n'est disponible.

2. PARAMÈTRES D'ÉVALUATION DE L'EXPOSITION

2.1 Paramètres physico-chimiques

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Facteur de conversion (dans l'air à 20 °C)	Acide fluorhydrique	1 ppm = 0,82 mg/m ³ 1 mg/m ³ = 0,82 ppm		NAS (1971), Kirk Othmer (2004)
Seuil olfactif (ppm) (dans l'air)			0,5 -3 ppm	ATSDR (2003)
Masse molaire (g/mol)		20,01		ATSDR (2003)
Point de fusion (°C) (à pression normale)		- 83,36 - 83,37 - 83,55	± 0,2 °C	ATSDR (2003) Ullmann (1996) Kirk Othmer (2004)
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)		19,51		Budavari (2001), Kirk Othmer (2004), Ullmann (1996)
Pression de vapeur 25 °C (MPa)		122,9		Kirk Othmer (2004)
Densité -vapeur (par rapport à l'air)		d ^{19,54} = 0,991 d ³⁴ = 1,27		Kirk Othmer (2004) Merck (2006)
liquide		d ²⁵ = 0,958 d ²⁰ = 0,957 d ⁰ = 1,015 d ⁰ = 1,002		Ullmann (1996) Ullmann (1996) Ullmann (1996) Merck (2006)

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
Tension superficielle (N/m)		10,2 mN/m à 0 °C 8,6 mN/m à 19,5 °C		Ullmann (1996) Ullmann (1996)
Viscosité liquide mPa.s (cP) °C (Pa.s)		0,256		Kirk Othmer (2004)
Solubilité (mg/L) dans l'eau		miscible	Aucune donnée	ATSDR (2003) Merck (2006)
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)				
Log Kow	HF	-1,4 ⁽¹⁾		IUCLID, 2000 ; INRS, 2006a; RIVM, 1999
Koc (L/kg)	HF	Pas de données		
Coefficient de partage sol-eau : Kd (L/kg)	HF	Pas de données		
Coefficient de partage sédiments-eau : Kd (L/kg)	HF	Pas de données		
Coefficient de partage Matière en Suspension-eau : Kd (L/kg)	HF	Pas de données		
Constante de Henry (atm.m ³ /mol)	HF	0,000576 ⁽²⁾ à 25 °C 0,000104 ⁽³⁾ à 20 °C		SRC, 2008 ATSDR, 2003
Coefficient de diffusion dans l'air (cm ² /s)	HF	Pas de données		
Coefficient de diffusion dans l'eau	HF	Pas de données		

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Paramètre	Nom des substances	Valeur	Étendue	Référence
(cm ² /s)				
Coefficient de diffusion à travers le PEHD (m ² /j)	HF	Pas de données		
Perméabilité cutanée à une solution aqueuse (cm/h)	HF	Pas de données		

Choix des valeurs :

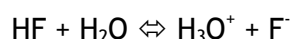
(1) : Valeur la plus souvent citée.

(2) : Valeur issue de la base de données PHYSPROP, calculée par Weylan et Howard, 1991.

(3) : Valeur calculée par Betterton, 1992.

2.2 Comportement

En solution aqueuse, l'acide fluorhydrique (HF) se dissocie pour former des ions hydronium (H₃O⁺) et des ions fluorure (F⁻). Il est considéré comme un acide faible du fait de la valeur élevée de l'énergie de la liaison H-F. Ainsi, le devenir de l'acide fluorhydrique dans l'environnement est corrélé à cette réaction de dissociation et à la formation de F⁻ (OMS IPCS, 2002).



2.2.1 Dans l'eau

L'acide fluorhydrique est très soluble dans l'eau et se dissocie en ions H₃O⁺ et en ions F⁻ dont le transport et le devenir sont influencés par le pH, la dureté de l'eau, et la présence de matériaux comportant une surface d'échange tel que les argiles (OMS IPCS, 2002).

Généralement, dans les eaux naturelles, les ions F⁻ forment des complexes stables avec les ions Al³⁺ présents dans le milieu. Cette formation de complexes de type Al-F varie en fonction de la concentration en Al³⁺ du milieu et en fonction du pH (la proportion des complexes Al-F est maximale pour un pH < 5). Dans les eaux marines, la majorité des ions F⁻ est libre et associée à Mg²⁺ et Ca²⁺ alors que HF et HF₂⁻ ne sont présents qu'à l'état de traces (ATSDR, 2003 ; IUCLID, 2000 ; RIVM, 1999).

Généralement, les ions F⁻ peuvent être retrouvés en quantité importante dans les sédiments suite à la formation de précipités (exemple : carbonate de calcium, phosphate de calcium...). Ils peuvent aussi quitter le milieu eau par la formation d'aérosols atmosphériques au niveau de l'interface entre les compartiments air et eau (ATSDR, 2003 ; IUCLID, 2000 ; RIVM, 1999).

ACIDE FLUORHYDRIQUE

2.2.2 Dans les sols

Le devenir et la mobilité dans les sols des ions F^- sont influencés par le pH et par la formation de complexes d'aluminium ou de calcium (ATSDR, 2003 ; RIVM, 1999). Globalement, les ions F^- sont considérés comme immobiles dans les sols car ils sont fortement retenus par leur fraction minérale. Généralement, ils sont présents de façon persistante sous forme de complexes d'aluminium fluorosilicatés dans les sols à tendance acide (pour des $pH < 6$: AlF_2^+ , AlF_2^+ , AlF_3 , AlF_4^-) et sous forme de fluorures de calcium dans les sols à tendance alcaline. Ils peuvent être transportés vers les eaux de surface par ruissellement et leur lixiviation semble limitée (accumulation dans les horizons) (ATSDR, 2003 ; IUCLID, 2000).

2.2.3 Dans l'air

Dans l'atmosphère, l'acide fluorhydrique (HF) est essentiellement présent sous forme gazeuse. Il peut être absorbé par la pluie (les nuages, l'eau, le brouillard, la neige) et former des aérosols ou des brouillards d'acide fluorhydrique. Le devenir et le transport dans l'atmosphère de l'acide fluorhydrique et de ses dérivés particuliers varient en fonction des conditions météorologiques (OMS IPCS, 2002 ; RIVM, 1999). Généralement, l'acide fluorhydrique sous forme gazeuse est lessivé de l'atmosphère vers les sols et les eaux de surface par dépôts secs et humides. Les particules de fluorure passent de l'atmosphère aux compartiments sols et eaux de surface principalement par dépôts humides (ATSDR, 2003 ; IPCS, 2002 ; RIVM, 1999).

2.3 Persistance

2.3.1 Dégradation abiotique

Paragraphe non pertinent.

2.3.2 Biodégradation

Eaux de surface

Paragraphe non pertinent.

Sol

Paragraphe non pertinent.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

2.4 Bio-accumulation et métabolisme

Les effets de l'acide fluorhydrique sont observés aussi bien chez les plantes supérieures que chez les algues vertes, les cyanobactéries et les bactéries ; ils sont liés à l'altération du métabolisme des nucléotides et des acides nucléiques et à l'inhibition d'activités enzymatiques (Ali, 2004 ; Camargo, 2003 ; CE, 2001). Ainsi, l'activité toxique du fluorure sur la flore se caractérise par des altérations foliaires (chloroses et nécroses lors d'une exposition par voie aérienne), une réduction de la photosynthèse, de la respiration et de la synthèse protéique conduisant notamment à une réduction des récoltes des plantes supérieures ou de la croissance algale. De même, Camargo (2003) rapporte une inhibition de différentes enzymes (*i.e.* phosphatases, hexokinases, émolase, succinate déshydrogénase, pyruvique oxydase) conduisant à l'arrêt de procédés métaboliques comme la glycolyse et la synthèse protéique observés aussi bien chez les organismes aquatiques que terrestres. Toutefois, l'ensemble du mécanisme d'action ne semble pas totalement élucidé (Camargo, 2003). Pour les poissons, les symptômes de l'intoxication aiguë au fluorure sont :

- une léthargie initiale,
- un comportement apathique accompagné d'anorexie,
- une hypoexcitabilité,
- une diminution du taux de respiration,
- une augmentation du fluorure sanguin,
- une peau sombre (face dorsale),
- une augmentation de la sécrétion de mucus,
- des mouvements erratiques avec perte de l'équilibre,
- la mort dans un état de tétanie partielle ou totale.

Chez les mammifères, le fluorure absorbé chroniquement induit notamment (CE, 2001) :

- l'altération de la flore du rumen et la réduction des activités enzymatiques du tractus gastro-intestinal produisant une diminution de l'efficacité de la digestion,
- une dégradation qualitative de l'émail formé durant la période du développement dentaire, induisant une augmentation du taux d'usure,
- une augmentation de la dissolution des os et un retard de leur formation. Les tissus formés sont déficients en calcium et phosphore. Les symptômes engendrés incluent une rigidité des membres, des boiteries et des difficultés à la station debout.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

L'absorption du fluorure du sol par les plantes est relativement mineure du fait de la faible biodisponibilité du fluorure dans ce compartiment. Toutefois, l'application de boues contenant du fluorure ou des engrais phosphatés peut conduire à une très forte augmentation de la concentration en fluorure dans les plantes en fonction des caractéristiques du sol et de son pH (Slooff *et al.*, 1988, cités par CE, 2001). L'absorption du fluorure par les plantes se fait principalement par l'atmosphère. Dans ce cas, les espèces herbacées ont un taux d'adsorption particulièrement élevé par rapport aux autres espèces végétales. Ainsi, les concentrations en fluorure dans l'herbe sont comprises entre 1 et 10 mg/kg et entre 10 et 150 mg/kg de matière sèche respectivement dans des régions ayant de faibles et de fortes émissions en fluorure (Slooff *et al.*, 1988, cités par CE, 2001). L'équilibre entre la concentration en fluorure atmosphérique et dans l'herbe est généralement atteint en 24 heures. Durant les périodes pluvieuses, la demi-vie du fluorure dans l'herbe est d'environ 4 jours durant l'été et d'environ 12 jours durant l'hiver (Slooff *et al.*, 1988, cités par CE, 2001). Les plantes aquatiques sont susceptibles d'absorber le fluorure de l'eau (Camargo, 2003). Dans ce cas, la concentration en fluorure dans les organismes augmente avec la concentration en fluorure dans l'eau (Camargo, 2003).

De même, pour les invertébrés terrestres, la concentration en fluorure dans les organismes est proportionnelle à la concentration dans le sol. Ainsi, les vers de terre provenant de sites pollués sont de bons indicateurs de contamination des sols par le fluorure. Par exemple, dans des sols très pollués en fluorure, la concentration en fluorure dans les vers (sans l'intestin) peut atteindre 135 mg/kg alors que la concentration en fluorure dans les vers provenant de sols non pollués est comprise entre 6 et 14 mg/kg (Breimer *et al.*, 1989, cités par CE, 2001). Similairement, dans des cloportes, des concentrations en fluorure comprises entre 90 et 1 800 mg/kg (matière sèche) pour *Oniscus asellus* et entre 240 et 1 360 mg/kg (matière sèche) pour *Porcellio scaber* ont été mesurées au voisinage d'usine de production de fluorure. Alors que pour ces deux espèces les concentrations en fluorure étaient respectivement de 35 et 180 mg/kg pour des animaux prélevés sur des sites témoins (Janssen *et al.*, 1989, cités par CE, 2001). Pour la faune aquatique, l'absorption du fluorure se fait directement par l'eau ou dans une moindre mesure par l'alimentation (Camargo, 2003). L'absorption du fluorure dépend de sa concentration, de la durée d'exposition et de la température de l'eau (Camargo, 2003 ; Slooff *et al.*, 1988). Il peut être éliminé par le système excréteur (Camargo, 2003).

Aussi bien chez les organismes terrestres que chez les organismes aquatiques, le fluorure s'accumule principalement dans les tissus durs. Les vertébrés stockent majoritairement le fluorure dans les os ou les arêtes et dans une moindre mesure dans les dents (CE, 2001 ; Camargo, 2003 ; Slooff *et al.*, 1988). Les invertébrés concentrent le fluorure dans l'exosquelette (CE, 2001 ; Camargo, 2003 ; Slooff *et al.*, 1988). Ainsi, par exemple, dans une revue sur la toxicité du fluorure vis-à-vis des organismes aquatiques, Camargo (2003) rapporte que la concentration en fluorure dans les poissons est comprise entre 45 et 1 207 mg F/kg de poids humide, et entre 1,3 et 26 mg F/kg de poids humide respectivement dans les arêtes et le muscle.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

2.4.1 Organismes aquatiques

Indépendamment du groupe taxonomique étudié, les BCF du fluorure sont relativement faibles. Pour les algues, indépendamment du pH du milieu d'exposition, les BCF calculés à partir des essais menés par Ali (2004) et Hekman *et al.* (1984) sont inférieurs à 1 L/kg de poids humide après une exposition à des concentrations en fluorure comprises entre 4 et 50 mg/L, (Ali, 2004). De même, Chaisemartin (1985, cité par Slooff *et al.*, 1988) rapporte pour la plante macrophyte *Ranunculus aquatilis* un BCF de 7,5 L/kg de matière humide après 2 jours d'exposition à 10 mg/L. Ces valeurs relativement faibles sont confortées par des mesures effectuées sur *Hydrilla verticillata* et *Spirodela polyrrhiza* conduisant à des BCF de 95 et 46 L/kg de poids sec (Shirke et Chandra, 1991, cités par Camargo, 2003).

Pour les invertébrés, à partir de mesures effectuées sur les tissus mous du mollusque *Lymnaea peregra*, une valeur de 7,5 L/kg de poids humide a été rapportée après une exposition de 2 jours à la concentration en fluorure de 50 mg/L (Chaisemartin, 1985, cité par CE, 2001).

Enfin, pour les poissons, un BCF inférieur à 2 a été mesuré sur la truite (*Salmo trutta*) après une semaine d'exposition à des concentrations en fluorure comprises entre 5 et 20 mg F/L (Wright, 1977, cité par Slooff *et al.*, 1988). Cette valeur est confirmée par le BCF de 58 L/kg de cendre, mesuré après l'exposition d'alevins de *Catla catla* durant 96 heures à la concentration de 13,2 mg F/L (Pillai et Mane, 1985, cités par Camargo, 2003).

	Espèce	Conditions et critères	BCF (L/kg) poids humide	Référence
Algues dulçaquicoles	<i>Anabaena sphaerica</i>	Non spécifié Substance : NaF 12 jours d'exposition à 4 mg/L	0,53 - 0,70 ¹	Ali, 2004
	<i>Microcystis aeruginosa</i>	Non spécifié Substance : NaF 16 jours d'exposition à 4 mg/L	0,55 - 0,68 ¹	Ali, 2004
	<i>Nitzschia linearis</i>	Non spécifié Substance : NaF 10 jours d'exposition à 4 mg/L	0,38 - 0,68 ¹	Ali, 2004
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	Non spécifié Substance : NaF 10 jours d'exposition à 4 mg/L	0,58 - 0,63 ¹	Ali, 2004

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères	BCF (L/kg) poids humide	Référence
Algues	5 espèces	Substance : non spécifiée Exposition à 50 mg/L	< 1	Hekman <i>et al.</i> , 1984 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Macrophytes dulçaquicoles	<i>Hydrilla verticillata</i>	Matière sèche fronde Substance : non spécifiée 7 jours d'exposition à 20 mg/L	95 ²	Shirke et Chandra, 1991 cités par Camargo, 2003
	<i>Spirodela polyrrhiza</i>	Matière sèche fronde Substance : non spécifiée 7 jours d'exposition à 20 mg/L	46 ²	Shirke et Chandra, 1991 cités par Camargo, 2003
	<i>Ranunculus aquatilis</i>	Substance : non spécifiée 2 jours d'exposition à 10 mg/L	7,5	Chaisemartin, 1985 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Mollusques	<i>Lymnaea peregra</i>	Substance : non spécifiée Tissus mous 2 jours d'exposition à 50 mg/L	7,5	Chaisemartin, 1985 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Poissons dulçaquicoles	<i>Catla catla</i>	Cendres Substance : non spécifiée Organisme entier Alevin 96 heures d'exposition à 13,2 mg/L	58 ³	Pillai et Mane, 1985 cités par Camargo, 2003
	<i>Salmo trutta</i>	Substance : non spécifiée 1 semaine d'exposition à 5, 10 ou 20mg/L	≤ 2	Wright, 1977 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988

¹ valeurs extrapolées de graphiques

² BCF poids sec

³ BCF cendres

ACIDE FLUORHYDRIQUE

De même, le fluorure ne semble que faiblement bioaccumulable (accumulation dans la chaîne alimentaire) dans les organismes aquatiques (Slooff *et al.*, 1988), conduisant à des valeurs de BAF comparables à celles des BCF observés précédemment.

Ainsi, le fluorure ne se bioaccumule pas depuis les algues vers les microcrustacés (*Daphnia sp.*, Cowgill, 1976, cité par Slooff *et al.*, 1988). Pour ce dernier groupe taxonomique, à partir de mesures effectuées sur l'exosquelette de crustacés marins (*Crangon vulgaris*, *Leander serratus*, *Portunus depurator*) prélevés dans l'environnement, Wright et Davison (1975, cités par Camargo, 2003) calculent des BAF d'environ 5 L/kg de poids humide pour une concentration moyenne en fluorure dans le milieu aquatique de 3,4 mg/L. En mésocosme, pour trois autres espèces de crustacés (*Palaemon pacificus*, *Penaeus indicus*, *Tylodiplax blephariskios*), des BAF compris entre 27 et 62 L/kg de cendres ont été obtenus après 72 jours d'exposition à la concentration de 52 mg F/L (Hemens et Warwick, 1972, cités par Camargo, 2003).

Des valeurs de BAF similaires ont été obtenues chez les poissons dulçaquicoles et marins. A partir de mesures effectuées sur des poissons prélevés dans l'environnement, des BAF inférieurs à 4 L/kg de matière humide ont été déterminés pour les tissus mous (Gikunju, 1992 ; Milhaud *et al.*, 1981, cité par Camargo, 2003). Dans ce cas, des valeurs comprises entre 84 et 128 L/kg de matières humides sont obtenues en utilisant les arêtes comme matériel biologique. Pour ce groupe taxonomique, Hemens et Warwick (1972, cités par Camargo, 2003) déterminent un BAF de 149 L/kg de cendres, compatibles avec les valeurs précédentes. La faible bioaccumulation du fluorure chez les poissons est confortée par les observations de Moren *et al.* (2007). Durant des essais de 75 à 150 jours en fonction des espèces, ces auteurs montrent qu'en eau de mer l'augmentation de la concentration en fluorure dans la nourriture de 4 espèces de poissons (*Salmo salar*, *Gadus morhua*, *Oncorhynchus mykiss*, *Hippoglossus hippoglossus*) induit une augmentation de la concentration en fluorure dans les fèces des animaux mais pas dans les muscles ni dans les arêtes. Un résultat similaire a été obtenu sur des saumons (*Salmo salar*, Julshamn *et al.*, 2004, cités par Moren *et al.*, 2007). Toutefois, chez la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) en eau douce, Tiews *et al.* (1982, cités par Slooff *et al.*, 1988) et Yoshitomi *et al.*, (2006, cités par Moren *et al.*, 2007) observent que la concentration en fluorure dans le muscle est indépendante de la concentration en fluorure de l'alimentation alors la concentration en fluorure dans les arêtes augmente avec la concentration en fluorure de l'alimentation. Cette différence de résultat est probablement liée à une assimilation différentielle du fluorure en fonction de la salinité de l'eau (Moren *et al.*, 2007).

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères	BAF (L/kg) poids humide	Référence
Crustacés marins	<i>Crangon vulgaris</i>	Mesures environnementales Substance non spécifiée Exosquelette Concentration moyenne 3,4 mg/L	5	Wright et Davison, 1975 cités par Camargo, 2003
	<i>Leander serratus</i>	Mesures environnementales Substance non spécifiée Exosquelette Concentration moyenne 3,4 mg/L	5,3	Wright et Davison, 1975 cités par Camargo, 2003
	<i>Palaemon pacificus</i>	Cendres Substance non spécifiée Organisme entier 72 jours d'exposition à 52 mg/L	60 ¹	Hemens et Warwick, 1972 cités par Camargo, 2003
	<i>Penaeus indicus</i>	Cendres Substance non spécifiée Organisme entier 72 jours d'exposition à 52 mg/L	62 ¹	Hemens et Warwick, 1972 cités par Camargo, 2003
	<i>Portunus depurator</i>	Mesures environnementales Exosquelette Concentration moyenne 3,4 mg/L	5	Wright et Davison, 1975 cités par Camargo, 2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères	BAF (L/kg) poids humide	Référence
	<i>Tylodiplax blephariskios</i>	Cendres Substance non spécifiée Organisme entier 72 jours d'exposition à 52 mg/L	27 ¹	Hemens et Warwick, 1972 cités par Camargo, 2003
Poissons dulçaquicoles	<i>Oreochromis leucostictus</i>	Mesures environnementales Substance non spécifiée Arêtes Concentration moyenne 2,5 mg/L	84	Gikunju, 1992 cité par Camargo, 2003
	<i>Oreochromis leucostictus</i>	Mesures environnementales Substance non spécifiée Ouies Concentration moyenne 2,5 mg/L	57	Gikunju, 1992 cité par Camargo, 2003
	<i>Oreochromis leucostictus</i>	Mesures environnementales Peau Concentration moyenne 2,5 mg/L	1,98	Gikunju, 1992 cité par Camargo, 2003
	<i>Oreochromis leucostictus</i>	Mesures environnementales Substance non spécifiée Muscle Concentration moyenne 2,5 mg/L	0,79	Gikunju, 1992 cité par Camargo, 2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères	BAF (L/kg) poids humide	Référence
Poissons marins	<i>Mugil cephalus</i>	Cendres Substance non spécifiée Organisme entier 72 jours d'exposition à 52 mg/L	149 ¹	Hemens et Warwick, 1972 cités par Camargo, 2003
	<i>Mugil sp.</i>	Mesures environnementales Substance non spécifiée Arêtes Concentration moyenne 2-3 mg/L	128	Milhaud <i>et al.</i> , 1981 cités par Camargo, 2003
	<i>Mugil sp.</i>	Mesures environnementales Substance non spécifiée Muscle Concentration moyenne 2-3 mg/L	3,84	Milhaud <i>et al.</i> , 1981 cités par Camargo, 2003

¹ BAF cendres

2.4.2 Organismes terrestres y compris les végétaux

Aussi bien chez les hommes que chez les animaux, la consommation de plantes contenant du fluorure peut conduire à des concentrations corporelles élevées en fluorure (Slooff *et al.*, 1988, cités par CE, 2001). Dans les denrées alimentaires (thé, bière, vin, viande, œufs, produits laitiers) des concentrations en fluorure comprises entre 0,05 (lait) et 6 mg/kg (vin) ont été mesurées (Slooff *et al.*, 1988, cités par CE, 2001).

La concentration en fluorure dans les tissus des invertébrés terrestres et les tissus squelettiques des vertébrés dépend de leurs habitudes alimentaires. Des mesures effectuées sur des invertébrés provenant de sites pollués par du fluorure montrent que ce dernier est potentiellement biomagnifié. Les concentrations en fluorure les plus faibles sont mesurées dans les organismes phytophages et les herbivores, puis dans les omnivores. Les concentrations les plus élevées sont mesurées dans les prédateurs, les détritivores et les pollinisateurs. Par exemple, le facteur d'accumulation (= concentration mesurée dans les

ACIDE FLUORHYDRIQUE

organismes des zones polluée/concentration mesurée dans les zones témoins) est de 1,5, 25, 21 et 54 respectivement pour les coléophores (*Coleophora laricella*), les araignées prédatrices, les abeilles (*Apis mellifera*) et les bourdons (*Bombus sp.* ; CE, 2001).

Chez les vertébrés, la concentration en fluorure des os augmente avec l'âge et est également dépendante des habitudes alimentaires. Les concentrations les plus faibles sont mesurées chez les herbivores et les plus élevées chez les omnivores et les carnivores (Janssen *et al.*, 1989, cité par CE, 2001). Des mesures de fluorure effectuées dans les os et les dents de campagnols agrestes (*Microtus agrestis*) et de mulots sylvestres (*Apodemus sylvaticus*) provenant de sols pollués par du fluorure ont montré que la concentration de cet élément était respectivement de 2 500 et 15 000 mg/kg (matière sèche), correspondant à une augmentation de 15 à 90 fois de la concentration mesurée chez les animaux témoins.

De ce fait, à partir ces études, Slooff *et al.* (1988), cités par CE (2001), indiquent que le fluorure peut être considéré comme modérément biomagnifiable compte tenu des relativement fortes concentrations en fluorure mesurées dans les prédateurs.

3. DONNÉES TOXICOLOGIQUES

L'ensemble des informations et des données toxicologiques provient de diverses monographies publiées par des organismes reconnus pour la qualité scientifique de leurs documents (ATSDR, 2003 ; INERIS, 2003 ; INRS, 2006a ; OMS IPCS, 2002). Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique mais n'ont pas fait l'objet d'un nouvel examen critique par les rédacteurs de la fiche.

3.1 Devenir dans l'organisme

Études chez l'homme

Absorption

L'acide fluorhydrique est rapidement absorbé par les trois voies inhalation, orale et cutanée.

Inhalation

Pour des expositions par inhalation à des concentrations de 0,8 à 2,8 ou 2,9 à 6,0 ppm de fluorure sous forme d'acide fluorhydrique pendant 60 minutes, les concentrations plasmatiques les plus élevées sont mesurées entre 60 et 90 minutes après le début de l'exposition (Lund *et al.*, 1997).

L'adsorption chez l'homme de l'acide fluorhydrique et de poussières de fluorures a été mise en évidence au cours de plusieurs études (Mc Ivor, 1990). Dans une étude menée par Collings

ACIDE FLUORHYDRIQUE

et al. (1952), deux travailleurs ont été exposés à des concentrations de l'ordre de 5 mg fluorure/m³ pendant 6 heures avec 15 minutes de pause toutes les 2 heures. L'absorption des fluorures a été estimée par le suivi des concentrations urinaires en fluorures au cours de la période d'exposition et après l'arrêt de l'exposition. Un pic de fluorures a été identifié entre 2 et 4 heures après la fin de l'exposition avec un retour à des valeurs proches de la normale dans les 12 à 16 heures suivant la fin de l'exposition. Des résultats similaires ont été obtenus avec le même protocole pour des expositions à des concentrations de 5,0 mg fluorure/m³ sous forme de poussières de phosphorite (Collings *et al.*, 1951). Dans une autre étude, réalisée auprès d'employés d'une production de phosphorite et de superphosphate, trois d'entre eux ont été exposés à des concentrations de 2 à 4 ppm de fluorures correspondant approximativement à 60 % de poussières et 40 % d'acide fluorhydrique gazeux (Rye, 1961). Deux à trois heures après le début de l'exposition, les niveaux de fluorures urinaires augmentent de 0,5 à 4,0 mg/L avec un pic de 7 à 8 mg/L à 10 heures après l'arrêt de l'exposition. Aucun de ces sujets n'avait été exposé au préalable. Deux études réalisées auprès de travailleurs d'électrolyse à base d'aluminium rapportent des niveaux élevés de fluorures plasmatiques.

Voie cutanée

L'absorption de l'acide fluorhydrique par voie cutanée n'a pas été quantifiée mais elle est rapide et suffisante pour induire des nécroses des tissus mous et des décalcifications osseuses (Browne, 1974 ; Dale, 1951 ; Dibbell *et al.*, 1970 ; Jones, 1939 ; Klauder *et al.*, 1955). Les effets systémiques observés lors d'une exposition accidentelle l'acide fluorhydrique anhydre confirment ces données (Buckingham, 1988 ; Burke *et al.*, 1973).

Distribution

Il n'existe pas de données disponibles chez l'homme pour des expositions par inhalation à l'acide fluorhydrique seul. Par contre, plusieurs études rapportent une fluorose du squelette (Chan-Yeung *et al.*, 1983b ; Czerwinski *et al.*, 1988 ; Kaltreider *et al.*, 1972) ou des niveaux de fluorures osseux élevés (Baud *et al.*, 1978 ; Boivin *et al.*, 1988) pour des expositions professionnelles à un mélange d'acide fluorhydrique et de poussières de fluorures.

Nous ne disposons pas de donnée relative à la distribution lors d'une exposition à l'acide fluorhydrique par voie cutanée.

Métabolisation

Il n'y a pas de métabolisation.

Élimination

Les fluorures sont majoritairement éliminés par voie urinaire toutefois, une élimination via les fécès, la sueur ou la salive est également décrite. Les ions fluorures sont filtrés à partir du plasma sanguin au niveau des capillaires des glomérules rénaux à des degrés variant en fonction de la résorption glomérulaire (10 à 70 %), il n'y a pas de sécrétion tubulaire des fluorures (Schiffel et Binswanger, 1982 ; Withford, 1990). Les niveaux de clairance rénale sont

ACIDE FLUORHYDRIQUE

de 12,4 à 71,4 mL/min avec des valeurs moyennes de l'ordre de 36,4 à 41,8 mL/min (Schiffel et Binswanger, 1982 ; Waterhouse *et al.*, 1980).

Études chez l'animal

Absorption

Inhalation

Une étude chez le rat suggère que l'acide fluorhydrique est d'abord absorbé par les voies aériennes supérieures avec un niveau d'absorption proche de 100 % pour des expositions de 30 à 176 mg fluorure/m³ (Morris et Smith, 1982). Par ailleurs, le passage dans la circulation sanguine est rapide.

Voie cutanée

Une étude menée avec de l'acide fluorhydrique (0,02 mL à 50 %) chez la souris albinos met en évidence une absorption par voie cutanée, toutefois, elle ne permet pas de la quantifier (Watanabe *et al.*, 1975).

Distribution

Plusieurs études rapportent une distribution spécifique vers les os et les dents. Chez le rat une augmentation des niveaux de fluorure est mesurée dans les dents et les os lors d'une exposition à des concentrations de 7 ou 24 mg/m³ 6 h/j 6 j/sem. pendant 30 jours. Les niveaux de fluorures mesurés sont doubles dans les os jeunes par comparaison aux os anciens. Dans une étude menée sur plusieurs espèces (lapin, cobaye et singe pour des expositions à l'acide fluorhydrique aux concentrations de 1,5 - 1 050 mg/m³), un tropisme préférentiel vers le squelette est rapporté chez les trois espèces (Machle et Scott, 1935). Dans les os, les fluorures remplacent l'ion hydroxyl dans l'hydroxyapatite pour former de l'hydroxyfluoroapatite (McCann et Bullock, 1957 ; Neuman *et al.*, 1950). Cette fixation sur les os est réversible.

Une élévation des niveaux sanguins en fluorure est rapportée pour des expositions à l'acide fluorhydrique chez le rat de 11 à 116 fluorure mg/m³ pendant 6 heures ou de 84 mg fluorure (Morris et Smith, 1983).

Nous ne disposons pas de donnée relative à la distribution lors d'une exposition à l'acide fluorhydrique par voie cutanée.

Métabolisation

Nous ne disposons pas d'information supplémentaire à celles décrites chez l'homme.

Élimination

Nous ne disposons pas d'information supplémentaire à celles décrites chez l'homme.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

3.2 Toxicologie aiguë

Études chez l'homme

Inhalation

L'exposition à l'acide fluorhydrique gazeux ou à des aérosols de solutions induit des irritations des muqueuses oculaires, nasales et respiratoires pouvant évoluer vers des lésions de type brûlure chimique. Les signes cliniques sont une hyperémie des conjonctives oculaires, un larmolement, de la toux et de la dyspnée. Le larmolement immédiat améliore le pronostic mais la desquamation totale de l'épithélium cornéen n'est pas rare. Les signes cliniques disparaissent en fin d'exposition toutefois les lésions caustiques peuvent continuer d'évoluer et induire un œdème aigu pulmonaire d'apparition retardée, associé à des ulcérations extensives bronchiques et alvéolaires. Des complications bactériennes sont fréquemment décrites ainsi que l'obstruction des voies aériennes et de l'atélectasie. L'exposition par inhalation à des concentrations élevées en acide fluorhydrique peut également provoquer une intoxication systémique se caractérisant notamment par une hypocalcémie associée à des troubles cardiaques, des convulsions, des myoclonies et des paresthésies. L'acide fluorhydrique gazeux peut également provoquer des brûlures cutanées diffuses et superficielles (ATSDR, 2003 ; INRS, 2006a; Loriot *et al.*, 1981).

Suite à ces expositions, les séquelles respiratoires et oculaires peuvent survenir. Il est décrit des sténoses bronchiques, des bronchectasies, de la fibrose pulmonaire, une bronchiolite oblitérante et des opacités cornéennes.

Plusieurs études rapportent des cas de décès lors d'exposition aiguë à de fortes concentrations d'acide fluorhydrique :

Deux expositions fatales à de l'acide fluorhydrique par inhalation et par voie cutanée (exposition mixte) ont été décrites par Greendyke et Hodge (1964). La concentration d'exposition n'a pas été déterminée, seules d'épaisses fumées blanches sont décrites. La durée d'exposition serait inférieure à 5 minutes. Le premier salarié, hospitalisé pour brûlures cutanées (sans signes cliniques respiratoires), a présenté 2,5 heures après l'accident une détresse respiratoire intense et a succombé d'un œdème pulmonaire aigu 4 heures après l'exposition. Le second a présenté, lors de son admission, des brûlures cutanées ainsi que des nausées, une dyspnée et un bronchospasme intense. La mort par arrêt cardio-respiratoire a été constatée 10 heures après l'accident malgré les soins. A l'autopsie, des hémorragies et un œdème pulmonaires sont décrits, associés à une hyperémie des viscères et un œdème cérébral.

Kleinfeld (1965) relate également une exposition mixte par inhalation et par voie cutanée pour des concentrations et des temps d'exposition non déterminés. Dans ce cas, l'individu exposé a succombé d'un œdème pulmonaire aigu 10 heures après l'accident malgré les soins hospitaliers.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Chan *et al.* (1987) rapportent également une exposition mixte par inhalation et par voie cutanée. Les concentrations estimées sont élevées (solution d'acide fluorhydrique à 70 %) et les temps d'exposition courts (inférieurs à 5 minutes). Dans ce cas, 3 individus ont été exposés. Le premier succombe immédiatement suite à l'accident, le second environ 60 minutes après. Le troisième individu décède 15 jours après l'exposition, malgré les soins pratiqués, d'une destruction lente et progressive de la muqueuse bronchique et du parenchyme pulmonaire.

L'homicide d'une jeune femme avec de l'acide fluorhydrique est décrit lors d'une exposition mixte à cet acide sous forme liquide et gazeux. Il a entraîné la mort par œdème pulmonaire hémorragique aigu associé à des brûlures cutanées sévères (Chela *et al.*, 1989).

Un autre incident rapporte un nuage de gaz émis par une raffinerie de pétrole près de Tulsa, Oklahoma le 19 mars 1988 (Himes, 1989). Le constituant majeure de ce nuage était de l'acide fluorhydrique, qui a pu atteindre des concentrations de 20 ppm. Au total 36 personnes, comprenant le personnel de secours, ont été admises à l'hôpital des suites de l'exposition chimique aiguë. Aucun décès n'a été déploré. Aucune mesure n'a été réalisée et aucun détail relatif à cet accident n'a été révélé.

Un autre incident a été rapporté au cours duquel 13 ouvriers d'une raffinerie de pétrole ont été exposés à un mélange d'acide fluorhydrique à une concentration maximum de 150 à 200 ppm environ pendant 2 minutes (Lee *et al.*, 1993). Un traitement à base de nébulisation de gluconate de calcium a été rapidement administré. Un examen médical réalisé dans l'heure suivant l'exposition ne révèle qu'une irritation mineure des voies respiratoires hautes.

Environ 3 000 personnes ont été exposées pendant 2 heures au nuage d'acide fluorhydrique issu d'un site industriel (Wing *et al.*, 1991). Une heure après l'accident les prélèvements d'air effectués ont permis de mesurer une concentration de 10 ppm autour du site. Neuf cent trente neuf personnes ont présenté des signes cliniques plus ou moins sévères. Les symptômes décrits sont une irritation oculaire, des céphalées, une brûlure de la gorge et des respirations courtes. Les examens réalisés ont montré une diminution de la capacité respiratoire, une hypoxémie et une hypocalcémie. Seuls 10 % des individus exposés ont nécessité une hospitalisation mais sans séquelles apparentes.

Données expérimentales chez des volontaires sains :

Deux volontaires masculins ont été exposés pendant des temps courts (1 à 3 minutes) à 0,1 - 0,05 et 0,026 mg/L soit 32 - 61 et 122 ppm d'acide fluorhydrique (Machle *et al.*, 1934). Aux concentrations de 61 et 122 ppm, les sujets ont présenté en moins de 1 minute, une irritation marquée des conjonctives oculaires et des muqueuses respiratoires ainsi qu'une irritation de la peau pour ceux exposés à 122 ppm. La concentration de 32 ppm est tolérée pendant 3 minutes malgré l'inconfort lié une irritation modérée des yeux et du nez. Quelle que soit la concentration d'exposition, les individus ont ressenti une irritation des voies aériennes et une sensation d'aigreur au niveau de la bouche.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Dans une autre étude, cinq volontaires ont été exposés 6 heures par jour pendant 10 à 50 jours à des concentrations variables d'acide fluorhydrique comprises entre 0,9 et 8,1 ppm (Largent, 1961 ; Largent, 1960). Une concentration moyenne d'exposition de 3,2 ppm a été déterminée. Les deux individus exposés aux plus fortes concentrations n'ont pas présenté des signes plus sévères que les autres. Il a été enregistré une légère irritation cutanée, oculaire et nasale ainsi que la perception d'un goût aigre dans la bouche. Aucun effet systémique n'a été observé. Seul un sujet a présenté une rhinite pendant quelques jours qui a augmenté sa sensation d'inconfort. Un individu exposé pendant 15 jours à 1,42 ppm sans manifestation clinique particulière, a présenté lors d'une seconde exposition à 3,39 ppm pendant 10 jours, une rougeur de la peau et des desquamations.

Dans une autre étude, l'excrétion urinaire de fluorures suite à des expositions à en moyenne 3 ppm d'acide fluorhydrique sur 8 heures a été analysée chez 19 puis 142 salariés (Kono *et al.*, 1987, 1990). La comparaison des taux mesurés a été effectuée avec un groupe de 82 salariés non exposés lors de la première étude et 273 pour la seconde. L'excrétion de fluorures est rapide après le début de l'exposition, maximale en fin de journée de travail puis persiste encore 12 heures après. De plus, il semble que l'excrétion urinaire soit proportionnelle à la concentration d'exposition soit des taux urinaires de 0,91 à 6,5 ppm pour des expositions de 0,3 à 5 ppm. Dans la seconde étude, le dosage d'autres ions urinaires a également été effectué (magnésium, calcium,...) mais aucune modification n'a été enregistrée suite à l'exposition de 8 heures.

Une série d'études a été menée par Lund *et al.*, (1995, 1997, 1999, 2002).

Une première étude relative aux paramètres fonctionnels respiratoires a été réalisée chez 15 volontaires sains exposés pendant 1 heure à des concentrations de 1,83 à 7,8 ppm d'acide fluorhydrique (Lund *et al.*, 1995). Cette exposition a induit une inflammation bronchique caractérisée par une augmentation des lymphocytes et des polynucléaires neutrophiles dans le liquide de lavage broncho-alvéolaire.

Au cours d'une seconde étude (Lund *et al.*, 1997), l'absorption de l'acide fluorhydrique par inhalation a été mesurée grâce au dosage des ions fluorures plasmatiques. Pour ce faire, 20 volontaires mâles ont été exposés pendant 60 minutes à des concentrations de 0,24 à 6,34 ppm d'acide fluorhydrique. Les signes cliniques au niveau oculaire et respiratoire ont également été enregistrés. Au terme de l'exposition, les individus exposés présentent des signes d'irritation mais pas de modification de la ventilation pulmonaire. Néanmoins, un retour à la normale est observé dans les 4 heures qui suivent. De plus, il apparaît que l'intensité des symptômes observés est proportionnelle à la concentration en acide fluorhydrique mais également aux taux plasmatiques en ions fluorures. De cette étude, un LOAEL de 0,5 ppm de fluorure sous forme d'acide fluorhydrique est déterminé.

Dans la troisième étude (Lund *et al.*, 1999), 20 volontaires non-fumeurs ont été exposés pendant 1 heure à des concentrations de 0,24 à 6,34 ppm. Trois sous-groupes basés sur les

ACIDE FLUORHYDRIQUE

niveaux d'exposition ont été réalisés. Parmi ces individus, 3 sujets présentent des réactions allergiques (rhinite allergique, élévation du taux sériques d'Ig E) mais aucune précision n'est apportée quant à leur répartition au sein des sous-groupes d'exposition. Quel que soit le niveau d'exposition, le suivi clinique est réalisé pendant l'exposition, en fin d'exposition et 4 et 24 heures après. Pour le groupe de volontaires exposés à des concentrations de 0,2 à 0,7 ppm, aucun signe clinique, et aucune modification des fonctions respiratoires ne sont enregistrés. Pour les niveaux d'exposition de 0,85 à 2,9 ppm, les lavages broncho-alvéolaires révèlent une augmentation des lymphocytes et des cellules CD3. Pour le dernier groupe (3 à 6,3 ppm), quelques sujets (3/14) présentent des irritations modérées des voies aériennes supérieures voire profondes. Les lavages broncho-alvéolaires révèlent une augmentation des lymphocytes, des cellules CD3, de l'activité myéloperoxydase et des cytokines (IL-6). Ces modifications reflètent une inflammation respiratoire d'intensité mineure et sans qu'une relation dose-effet ait pu être identifiée.

Chez les sujets exposés à 4,2 ppm pendant 1 heure, l'analyse du lavage bronchoalvéolaire suggère que l'exposition à l'acide fluorhydrique induit une inflammation de la cavité nasale (Lund *et al.*, 2002).

L'ensemble des principaux effets observés chez l'homme, lors d'une exposition aiguë par inhalation à l'acide fluorhydrique pour des temps d'exposition inférieurs à une heure, sont synthétisés dans le tableau ci-dessous (d'après INERIS, 2003).

Espèce	Concentration (ppm)	Temps (min)	Effets	Référence
Homme	61	1	Irritation oculaire et nasale	Machle (1935)
	122	1	Irritation marquée oculaire, nasale et cutanée, exposition tolérée	
	32	3	Irritation oculaire et nasale modérée, inconfort	
Homme	3-6,3	60	Modifications des lavages broncho-alvéolaires, irritation des voies respiratoires	Lund (1995, 1997, 1999)

Voie orale

Des cas de mort accidentelle par ingestion d'antirouille sont décrits chez 6 patients (Menchel et Dunn, 1984). La mort est survenue entre 1 à 6 heures après l'ingestion. Les niveaux d'exposition ne sont pas rapportés. A l'autopsie, des hémorragies gastriques sévères sont observés chez tous les sujets. Dans un cas, une hémorragie et une nécrose du pancréas sont également été décrites.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Un autre cas d'ingestion accidentel, entraînant la mort, est décrit par Manoguerra et Neuman (1986) chez un homme de 29 ans ayant ingéré de l'acide fluorhydrique à la place d'eau. Des difficultés respiratoires sont apparues dès la première heure et la mort est survenue en 2 heures.

Voie cutanée

Plusieurs cas de mort par contact cutané avec de l'acide fluorhydrique sont rapportés dans la littérature, il peut s'agir soit de d'exposition au niveau du visage, ce qui correspond à une exposition mixte cutanée et inhalation, soit une exposition cutanée des extrémités assimilée à une exposition cutanée seule. Dans ce cas, il s'agit essentiellement de brûlures cutanées. Un patient a reçu de l'acide fluorhydrique sur les jambes (8 % de la surface corporelle) ; il est décédé suite à des arythmies cardiaques (Mullett *et al.*, 1987). Les niveaux de fluorure sérique mesurés 4 heures après l'exposition étaient de 9,42 µg/mL (ou 6,42 mg/L) soit 400 fois la valeur normale. Un jeune homme âgé de 23 ans a été brûlé par de l'acide fluorhydrique au deuxième et troisième degré sur les cuisses pour 9-10 % de la surface corporelle (Mayer et Gross, 1985). La mort est survenue en 17 heures par des arythmies cardiaques ; les niveaux de fluorure plasmatique étaient de 4,17 µg/mL (ou 4,17 mg/L). Dans le cas d'exposition mixte, la mort survient également rapidement (en 10 heures) mais les effets observés correspondent à une trachéobronchite et un œdème pulmonaire hémorragique (Kleinfeld, 1965).

Études chez l'animal

Inhalation

Plusieurs auteurs ont mesuré les concentrations létales 50 (CL₅₀) (concentration induisant la mort de 50 % des animaux exposés) pour des durées d'exposition inférieures ou égales à une heure et pour plusieurs espèces animales. Les données sont regroupées dans le tableau ci-dessous. La souris et le cobaye semblent être des espèces plus sensibles que le rat. Toutefois, la faible quantité de données chez la souris et le cobaye et les différences de durée d'exposition ne permettent pas de conclure formellement.

Espèce	CL ₅₀ (ppm)	Durée d'exposition (minutes)	Référence
Rat	1 610	60	Haskell Laboratory (1988)
	1 242	60	Rosenholtz <i>et al.</i> (1963)
	1 325	60	Wolhslagel <i>et al.</i> (1976)
	490	60	Schorsch (1996)
	966	60	Mc Even et Vernet (1974)
	1 940	30	Rosenholtz <i>et al.</i> (1963)
	1 020	30	Schorsch (1996)

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Espèce	CL ₅₀ (ppm)	Durée d'exposition (minutes)	Référence
	2 890	30	Haskell Laboratory (1988)
	6 620	15	Haskell Laboratory (1988)
	2 555	15	Rosenholtz <i>et al.</i> (1963)
	14 600	5	Haskell Laboratory (1988)
Souris	325	60	Wohlslagel <i>et al.</i> (1976)
	456	60	Mac Even et Vernot (1974)
Cobaye	4 327	15	Rosenholtz <i>et al.</i> (1963)

Chez l'animal, comme chez l'homme, les principaux symptômes observés lors d'une exposition aiguë par inhalation correspondent à des atteintes pulmonaires. L'ensemble de ces effets pour des temps d'exposition inférieurs ou égaux à 6 heures est synthétisé dans le tableau ci-dessous (d'après INERIS, 2003).

Espèce	Concentration (ppm)	Temps (min)	Effets	Référence
Chien	460-666	15	Irritations oculaire, nasale et respiratoire modérées	Rosenholtz (1963)
	157-243	60		
Rat	1 410	15	Détrousse respiratoire, irritation sévère oculaire et nasale, asthénie et apathie pendant 48 heures	Rosenholtz (1963)
	2 432	5		
	489	60		
Rat	1 300	30	Diminution persistante de la fréquence respiratoire (27%), rhinite fibrineuse avec nécrose focale	Stavert (1991)
	4 750	2	Nécrose trachéale et bronchique, alvéolite	Dalbey (1996, 1998 a,b)
	1 589	2	Nécrose trachéale légère	
	950	10	Lésions histologiques rénales et hépatiques, nécrose trachéale légère	
	1 224	60	Rhinite sévère à modérée, nécrose et hyperplasie épithélium respiratoire, lésions oculaires (2/10)	
Cobaye	610-964	5	Irritation, lésions pulmonaires et organiques	Machle <i>et al.</i> (1934)
Lapin	54	360	Lésions hépatiques et rénales	

ACIDE FLUORHYDRIQUE

L'impact respiratoire d'une exposition à l'acide fluorhydrique a été évalué chez des rats femelles (10 ou 20/lot) exposées pendant 2, 10 ou 60 minutes, soit par voie oro-nasale, soit par intubation intratrachéale à des concentrations de 20 à 8 621 ppm. Les animaux ont ensuite été observés pendant 15 à 21 jours (Dalbey *et al.*, 1996, 1998a, 1998b). Pour une exposition de 2 minutes, les animaux canulés ont présenté des modifications transitoires du flux respiratoire et des lavages broncho-alvéolaires ainsi qu'une légère nécrose trachéale à la concentration de 1 589 ppm. Aucun effet toxique n'est observé à la concentration de 593 ppm. A 9 500 ppm et 2 minutes d'exposition, l'examen histologique a révélé une inflammation trachéale et bronchique exsudative et nécrotique ainsi qu'une alvéolite. Pour une exposition de 10 minutes à 950 ppm, les rats canulés ont présenté une augmentation de l'activité myéloperoxydase et du taux de polynucléaires neutrophiles dans les liquides de lavages broncho-alvéolaires. Des modifications histologiques mineures (légère nécrose trachéale) sont également observées. Aucune modification toxique n'a été enregistrée pour des concentrations inférieures à 271 ppm. L'exposition pendant 60 minutes à 20 et 48 ppm, n'a pas révélé de modification biologique et histologique des voies aériennes. L'étude de la réversibilité a révélé une réparation des lésions respiratoires lors d'inflammation aiguë induite par l'exposition.

Des rats mâles et des cobayes (10/lot) ont été exposés à 1 380 ppm d'acide fluorhydrique pendant 30 minutes et observés pendant 6 semaines (Rosenholtz *et al.*, 1963). Un second groupe de 20 rats a été exposé pendant 15 minutes à 1 770 ppm et a été sacrifié à différents temps (de 4 heures à 14 jours après exposition). Enfin, des rats, des cobayes, des lapins et des chiens ont été exposés à différentes concentrations en acide fluorhydrique proches des CL₅₀ des rats pour des temps donnés. La période d'observation a été étendue à 45 jours. Pour les expositions à une concentration de 68 % de la CL₅₀ (1 380 ppm/30 minutes), les rats ont présenté une augmentation d'activité motrice et des signes d'irritation locale. A des concentrations de 50 % de la CL₅₀ (2 432 ppm/5 minutes, 1 410 ppm/15 minutes), les rats ont présenté des signes évidents de toxicité tels qu'une dyspnée, un larmolement, une rhinorrhée. Les signes d'irritation ont diminué 4 jours après l'exposition. A des concentrations de 12,5 % (749 ppm/5 minutes, 376 ppm/15 minutes, 126 ppm/60 minutes) et 25 % (1 438 ppm/5 minutes, 590 ppm/15 minutes, 291 ppm/60 minutes) de la CL₅₀, les signes d'irritation ont été moins marqués et décroissants par rapport à la dose. Quelles que soient les concentrations d'exposition, aucune lésion histologique n'est observée après autopsie.

Dans la même étude, des lapins ont été exposés à des concentrations correspondant à 50 et 25 % de la CL₅₀ des rats, soit respectivement 1 247 et 854 ppm pendant 15 minutes. Chez le lapin, les modifications pathologiques ont été identiques à celles décrites chez les rats. Quelles que soient les concentrations d'exposition, aucune lésion histologique n'est observée après autopsie.

Des chiens ont également été exposés à des concentrations correspondant à 25 et 12,5 % de la CL₅₀ des rats, soit respectivement 666 ppm et 243 ppm pendant 15 et 60 minutes et 460 et 157 ppm pendant 15 et 60 minutes. A la concentration équivalente à 25 % de la CL₅₀, les chiens ont présenté de la toux et des signes d'irritation oculaire et nasale ayant disparu 1 à 2 jours après l'exposition. La toux persiste 8 à 10 jours en cas d'exercice. A la concentration équivalente à 12,5 % de la CL₅₀, les

ACIDE FLUORHYDRIQUE

chiens ont présenté une toux sèche persistante pendant 2 jours. Quelles que soient les concentrations d'exposition, aucune lésion histologique n'est observée après autopsie.

Deux groupes de 4 rats ont été exposés à 1 630 ppm (atmosphère sèche) et 1 910 ppm (atmosphère humide) d'acide fluorhydrique pendant 60 minutes (Valentine, 1990). Des sacrifices ont été effectués 24 heures et 14 jours après l'exposition afin d'évaluer l'impact respiratoire. Le jour suivant l'exposition, les animaux ont présenté une inflammation et une nécrose extensive aiguë de l'épithélium nasal au niveau des cavités nasales antérieures et une inflammation de la sous-muqueuse. Aucune lésion des voies aériennes profondes n'a été enregistrée. Quatorze jours après l'exposition, l'épithélium nasal a présenté des éléments de régénération et/ou de cicatrisation chez tous les rats exposés.

Des rats mâles ont été exposés pendant 30 minutes à 1 300 ppm d'acide fluorhydrique, leurs fonctions respiratoires ont été évaluées au moyen de pléthysmographe (Stavert *et al.*, 1991). Les rats exposés ont présenté une diminution immédiate et persistante de la fréquence respiratoire. Les animaux exposés ont présenté une légère altération de l'état général. L'examen histologique a révélé que les lésions respiratoires étaient focalisées dans la région antérieure des cavités nasales se traduisant par une rhinite fibrineuse modérée à sévère avec des zones de nécrose et des hémorragies de la sous-muqueuse. Des rats anesthésiés ont également été exposés par intubation endotrachéale afin de mimer une respiration par la bouche. A l'autopsie, ces animaux ont présenté des lésions nécrotiques des bronches principales ainsi qu'une infiltration alvéolaire légère par des polynucléaires neutrophiles.

Voie orale

Il n'y a pas d'exposition par voie orale pour l'acide fluorhydrique.

3.3 Toxicologie chronique

3.3.1 Effets généraux

Études chez l'homme

Inhalation

Derryberry *et al.* (1963) rapportent qu'il n'y a pas de différence statistiquement significative pour les différents paramètres respiratoires entre témoins et un groupe de 57 travailleurs exposés dans une manufacture de phosphates fertilisants. Les expositions aux poussières et à l'acide fluorhydrique correspondent à des concentrations de fluorures de $0,50 \text{ mg/m}^3$ à $8,32 \text{ mg/m}^3$ avec une moyenne de $2,81 \text{ mg/m}^3$ (HF à 3,6 ppm) sur une période de 14 ans.

Machle et Evans (1940) ont étudié un groupe de travailleurs exposés à l'acide fluorhydrique et dans une moindre mesure à des poussières de fluorure de calcium dans une usine de production d'acide fluorhydrique. Au cours d'une période de 5 ans, les travailleurs ont été exposés de manière intermittente, aux cours des opérations de maintenance et de réparation, à des concentrations en

ACIDE FLUORHYDRIQUE

fluorure de 0,011 à 0,021 mg/L (HF à 14-27 ppm). L'examen médical des sujets ne rapporte pas de dommage corporel.

Des ouvriers ont été exposés de manière chronique à l'acide fluorhydrique dans une unité d'alkylation d'une compagnie pétrolière (Waldbott et Lee, 1978). Au cours des 10 années de suivi, des expositions presque quotidiennes ont été relevées avec 10 à 15 fois par an des pics d'expositions aiguës. Les effets observés correspondent à des irritations de l'œil, des larmolements, une vision trouble, une dyspnée, des nausées, des douleurs épigastriques, des vomissements et de troubles mentaux. Pour des concentrations supérieures à 25 ppm, sont rapportés des douleurs des jambes, des pertes de mémoire, une ostéoarthrite, des atteintes pulmonaires restrictives et obstructives et une hématurie.

Les autres études réalisées en milieu professionnel rapportent des expositions difficilement attribuables à l'acide fluorhydrique seul.

Chan-Yeung *et al.* (1983a) ont étudié les effets sur la santé d'une exposition professionnelle des travailleurs de l'industrie de l'aluminium. La cohorte comprend un groupe exposé à concentrations moyennes à élevées chez les ouvriers en poste dans la salle d'électrolyse ainsi que des témoins faiblement exposés et un groupe exposé à des niveaux moyens. Pour chacun des groupes, les expositions aux particules et aux fluorures gazeux et l'excrétion urinaire des fluorures sont mesurées. Le nombre de travailleurs de chaque groupe et les niveaux d'expositions sont consignés. Un groupe témoin supplémentaire constitué de 372 travailleurs des chantiers ferroviaires a été introduit. Aucun signe de fluorose du squelette n'est observé chez les ouvriers exposés à des concentrations jusqu'à 0,48 mg F/m³ (0,2 mg/m³ de F⁻ gazeux et 0,28 mg/m³ de poussière de fluorures pour des expositions jusqu'à 10 ans. Ce qui correspond en exposition corrigée à une concentration de 33 µg/kg pc/j. Les paramètres de la biochimie sanguine ne révèlent aucune altération hépatique ou rénale. Les altérations de l'hémoglobine, l'hématocrite et du calcium sont statistiquement significative mais demeurent dans les moyennes biologiques. Le calcium sérique est augmenté chez les individus exposés à la plus forte concentration. Ces effets ne sont pas observés pour les phosphates. Ces résultats ne mettent pas en évidence de signe de fluorose squelettique ou rénale et d'effet hépatique ou hématologique pour des expositions jusqu'à 0,48 mg (total) fluorure/m³ pendant 10 ans.

En parallèle de cette étude sur la même industrie de l'aluminium, une autre étude a été menée par Chang-Yeung *et al.* (1983a) pour évaluer les effets des expositions dans les salles d'électrolyse sur les performances respiratoires. Les observations ont été corrigées avec les données relatives aux habitudes tabagiques, l'âge et la durée de travail au poste considéré. Les cohortes sont constituées d'un groupe fortement exposé (> 50 % de la période de travail dans les chambre d'électrolyse, n = 495), un groupe moyennement exposé (< 50 % du temps de travail dans les chambres d'électrolyses, n = 302) et un groupe témoin (personnel de bureau, n = 713). Les niveaux d'exposition sont mesurés. Les ouvriers exposés aux concentrations les plus élevées présentent une diminution statistiquement significative de la FEV₁, de la FEF₂₅₋₇₅ avec 2 et 5 % respectivement et une incidence de la toux et de la respiration sifflante qui augmente statistiquement à la concentration la plus élevée. Comme

ACIDE FLUORHYDRIQUE

les ouvriers sont également exposés à des concentrations élevées d'autres irritants sévères des voies respiratoires, il est difficile de conclure.

Voie orale

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude par voie orale chez l'homme pour des expositions à l'acide fluorhydrique.

Voie cutanée

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude par voie cutanée chez l'homme pour des expositions à l'acide fluorhydrique.

Études chez l'animal

Inhalation

Suite aux études de létalité, 3 cobayes, 5 lapins et 2 singes ont été exposés à 0,0152 mg/L, soit 18,5 ppm d'acide fluorhydrique, 6 à 7 heures/jour, sur une période de 50 jours pour une exposition totale de 309 heures (Machle et Kitzmiller, 1935). Les animaux ont été ensuite observés jusqu'à 12 mois après l'exposition. Des sacrifices sériés ont été réalisés, aucune létalité anticipée n'a été observée. Les lapins exposés ont présenté une croissance pondérale ralentie. L'autopsie pratiquée 7 à 8 mois après l'exposition, a mis en évidence le tableau lésionnel suivant : une infiltration leucocytaire au niveau des parois alvéolaires pulmonaires, une dégénérescence stéatosique hépatique et une dégénérescence nécrotique et une fibrose rénale. De plus, deux lapins ont présenté une pneumonie lobulaire aiguë. A l'autopsie, les singes n'ont présenté que des lésions rénales dégénératives.

Une étude menée chez deux groupes de chiens exposés à 33 ppm (4 chiens) ou 8,6 ppm (5 chiens) 6 h/j pendant 5 semaines (166 h) (Stokinger, 1949). Aucune mort n'a été constatée. L'examen anatomopathologique réalisé à l'issue de la période d'exposition révèle une dégénérescence testiculaire (4 animaux /4), une hémorragie modérée, un œdème des poumons (3 animaux /4), et une ulcération du scrotum (4 animaux /4) à la concentration de 33 ppm. A la concentration la plus faible, des hémorragies pulmonaires localisées sont observées chez un des animaux (1/5). Les autres examens biologiques ont mis en évidence une élévation du taux de fibrinogène pour l'exposition à la concentration la plus élevée.

Une étude a été menée sur des rats mâles et femelles (20/groupe) exposés aux concentrations de 0 - 0,082 - 0,816 et 8,16 mg HF/m³ 6 h/j, 5 j/semaine pendant 90 jours ce qui correspond à des concentrations nominales de 0 - 0,098 - 0,72 et 7,52 mg/m³ (Placke et Griffin, 1991). Des observations cliniques et un examen histopathologique ont été pratiqués. Cinq mâles et une femelle exposés à la concentration la plus élevée n'ont pas survécu. Les signes cliniques observés à cette concentration correspondent à une coloration des yeux et du nez en rouge, un pelage ébouriffé, une alopecie et une posture contractée. Une perte de poids est observée et des malocclusions des dents sont rapportées chez 9 mâles et 2 femelles.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Une augmentation du nombre de polynucléaires neutrophiles est observée chez les mâles à la concentration la plus élevée. Une augmentation du nombre de plaquettes est observée à la dose la plus élevée. Aux doses de 0,082 et 0,816 HF/m³, une diminution du nombre de lymphocytes et de RBC est observée. Une diminution du glucose sérique est mise en évidence à la concentration la plus élevée chez les mâles. Une diminution de l'albumine sérique à la concentration la plus élevée est rapportée chez les mâles et les femelles, du ratio A/G (aux concentrations élevées et moyennes) chez les mâles et une augmentation du K⁺ et P chez les animaux des deux sexes. De cette étude, un NOAEL de 0,72 mg/m³ est déterminé.

Voie orale

Il n'existe pas d'étude pour une exposition par voie orale ou cutanée à l'acide fluorhydrique. Les rares données disponibles correspondent à des expositions au fluorure de sodium par ingestion et à l'acide fluorhydrique.

Effets systémiques

Substance Chimique	Voies d'exposition	Taux d'absorption		Organe cible	
		Homme	Animal	Principal	Secondaire
Acide fluorhydrique (7664-39-3)	Inhalation	NQ	Proche de 100 %	Dents, squelette	
	Ingestion	80 %	80 %	Dents, squelette	
	Cutanée	NQ	NQ	ND	

NQ : non quantifié

ND : non déterminé

3.3.2 Effets cancérigènes

- Classification

L'Union Européenne : l'acide fluorhydrique a été étudié mais n'a pas été classé (JOCE, 2000).

CIRC - IARC : l'acide fluorhydrique n'a pas été étudié.

US EPA (IRIS) : l'acide fluorhydrique n'a pas été étudié.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

- Études principales

Études chez l'homme

Très peu d'études sont disponibles. La plupart des expositions professionnelles surviennent lors de l'exposition à l'acide fluorhydrique sous forme de vapeurs ou de poussières issues de cryolite ou de fluorspar.

Une cohorte de travailleurs danois utilisant de la cryolite présente une augmentation de la mortalité et de la morbidité pour les cancers respiratoires par rapport aux moyennes nationales avec un ratio standardisé de mortalité (SMR) de 2,52 [1,40-4,12] à 95 % et un ratio standardisé de mortalité (SIR) de 2,5 [1,6-3,5] à 95 % (Grandjean *et al.*, 1985). Les auteurs de cette étude expliquent que cette augmentation pourrait être liée à un taux de mortalité par cancer pulmonaire qui est double à Copenhague par rapport à la moyenne nationale pour les cohortes de personnes nées entre 1890 et 1929. La comparaison ne serait donc pas bien adaptée. En fait, le SIR de cette cohorte de travailleurs est peu augmenté s'il est calculé par rapport à la population générale de Copenhague : SIR de 1,5 [1,0-2,1] à 95 %. Il n'y a pas de relation dose-effet entre l'incidence des cancers et la durée de travail ou de période de latence. Une augmentation significative de mortalité par cancer pulmonaire est également rapportée dans une autre étude sur cette même cohorte (Grandjean *et al.* 1992). Le SMR pour tous les cancers est de 1,34 [1,2-1,5] à 95 % par rapport au taux national au Danemark et le SIR pour le cancer pulmonaire est de 1,40 [1,01-1,90] à 95 % par rapport aux taux à Copenhague. De plus, une augmentation significative de l'incidence des cancers de la vessie est mesurée SIR 1,84 [1,08-2,96] à 95 %. Les auteurs considèrent que les habitudes tabagiques pourraient cependant être à l'origine de ce risque de cancer pulmonaire.

Une augmentation des cancers pulmonaires est également observée au cours de plusieurs études réalisées chez des travailleurs de l'industrie de l'aluminium (Andersen *et al.*, 1982 ; Gibbs et Horowitz, 1979 ; Milham, 1979). Toutefois aucune correction n'a été pratiquée pour prendre en compte les habitudes tabagiques et les co-expositions aux goudrons et aux hydrocarbures aromatiques polycycliques. Une autre étude, menée par de Villiers et Windish (1964), montre chez des mineurs de fluorspar une augmentation des taux de cancers pulmonaires mais ces mineurs sont également exposés à des niveaux élevés de radon.

Une cohorte de 21 829 travailleurs de l'industrie de l'aluminium, exposés plus de 5 années, ne présente pas d'augmentation des cancers pulmonaires mais une augmentation de la mortalité par cancer du pancréas, cancer hématopoïétique, cancer génitourinaire et pathologie respiratoire non-cancéreuse (Rockette et Arena, 1983). Seul le taux de cancers pancréatiques est statistiquement augmenté. Une augmentation de l'incidence des cancers hématopoïétiques et des pathologies respiratoires non-cancéreuses est également rapportée par Milham (1979). Du fait de l'importance des biais dans ces études, il est difficile de conclure quant au potentiel carcinogène de l'acide fluorhydrique et/ou des fluorures.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Études chez l'animal

Les rares études disponibles correspondent à des expositions par voie orale au fluorure de sodium, et non d'exposition à l'acide fluorhydrique.

Caractère génotoxique : l'acide fluorhydrique a été étudié mais n'a pas été classé (JOCE, 2000).

3.3.3 Effets sur la reproduction et le développement

Classification par l'Union Européenne : l'acide fluorhydrique a été étudié mais n'a pas été classé (JOCE, 2000).

Études chez l'homme

Les rares études disponibles rapportent des expositions aux fluorures par ingestion, elles ne peuvent pas être utilisées pour des expositions par inhalation à l'acide fluorhydrique.

Études chez l'animal

Inhalation

La seule étude rapportant une exposition par inhalation à l'acide fluorhydrique ne permet pas de conclure (Stokinger, 1949). Dans cette étude, 4 chiens ont été exposés à 18 ppm de fluorure sous la forme d'acide fluorhydrique 6 h/j, 6 j/sem. pendant 5 semaines. Les animaux ont développé une altération dégénérative des testicules et une ulcération du scrotum. Ces effets ne sont pas retrouvés à la concentration de 8,2 ppm ni observés chez les rats ou les lapins.

Il n'existe pas de donnée disponible pour des expositions par voie orale.

3.4 Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur Toxicologique de Référence (VTR) est un indice qui est établi à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

L'INERIS présente en première approche les VTR publiées par l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS. En seconde approche, les VTR publiées par d'autres organismes, notamment Santé Canada, le RIVM et l'OEHHA, peuvent être retenues pour la discussion si des valeurs existent.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Pour accéder à une information actualisée, nous conseillons au lecteur de se reporter :

- soit au document « Points sur les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) - mars 2009 disponible sur le site Internet de l'INERIS

http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getDoc&id_doc_object=2813

- soit en se reportant directement sur les sites Internet des organismes qui les élaborent.

3.4.1 Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'US EPA et l'OMS

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Acide fluorhydrique (7664-39-3)	ATSDR	Inhalation (aiguë)	300	MRL = 0,02 ppm	2003

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non concerné

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'ATSDR propose un MRL de 0,02 ppm pour une exposition aiguë par inhalation à l'acide fluorhydrique.

Cette valeur est établie à partir d'une étude réalisée chez le volontaire sain exposé à des concentrations de 0,2 - 0,6 ; 0,7-2,4 ou 2,5 - 5,2 mg/m³ d'acide fluorhydrique pendant une heure (Lund *et al.*, 1997). Un LOAEL de 0,5 ppm de fluorure sous forme d'acide fluorhydrique est déterminé pour une irritation des voies respiratoires supérieures.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 30 est appliqué correspondant à un facteur de 3 pour l'utilisation d'un LOAEL à la place d'un NOAEL et un facteur de 10 pour les différences de sensibilité au sein de la population humaine.

Calcul : 0,5 ppm x 1/30 = 0,0167 ppm (arrondi à 0,02 ppm)

ACIDE FLUORHYDRIQUE

3.4.2 Valeurs toxicologiques de référence de Santé Canada, du RIVM et de l'OEHHA

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Acide fluorhydrique (7664-39-3)	OEHHA	Inhalation (chronique)	1	REL = 0,014 mg HF/m ³	2003
	OEHHA	Inhalation (aiguë)		REL = 0,240 mg/m ³	1999

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets sans seuil

Non concerné

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

L'ATSDR propose un REL de 0,014 mg HF/m³ pour une exposition chronique par inhalation à l'acide fluorhydrique.

Cette valeur est établie par dérivation à partir du REL de 0,04 mg/kg/j pour une exposition par voie orale aux fluorures détaillée ci-dessus. L'extrapolation est basée sur le fait qu'un enfant de 18 kg inhale 4,2 m³/j ce qui correspond à peu près à 0,170 mg/m³, soit 0,013 mg de fluor/m³, ce qui correspond à 0,014 mg d'acide fluorhydrique /m³.

Facteur d'incertitude : Aucun facteur d'incertitude n'est retenu.

Calcul : $0,014 \text{ mg/m}^3 \times 1/1 = 0,014 \text{ mg/m}^3$

L'ATSDR propose un REL de 0,24 mg/m³ (0,3 ppm) pour une exposition aiguë par inhalation à l'acide fluorhydrique.

Cette valeur est établie à partir d'une étude réalisée chez le volontaire sain exposé à des concentrations de 0,2 - 0,6 ; 0,7 - 2,4 ou 2,5 - 5,2 mg/m³ d'acide fluorhydrique pendant une

ACIDE FLUORHYDRIQUE

heure (Lund *et al.*, 1997). Un LOAEL de 2,5 - 5,2 mg/m³ et un NOAEL de 0,7 - 2,4 mg/m³ sont déterminés pour une irritation de la muqueuse des voies respiratoires supérieures.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 10 est retenu pour tenir compte des différences de sensibilité au sein de la population humaine.

Calcul : 2,4 mg/m³ x 1/10 = 0,24 mg/m³

4. DONNÉES ÉCOTOXICOLOGIQUES

L'objectif de ce chapitre est d'estimer les effets à long terme sur la faune et la flore. Lorsqu'un nombre suffisant de résultats d'écotoxicité chronique est disponible, les résultats d'écotoxicité aiguë ne sont pas fournis. Lorsque l'écotoxicité chronique n'est pas suffisamment connue, les résultats d'écotoxicité aiguë sont présentés et peuvent servir de base pour l'extrapolation des effets à long terme.

Les données de ce chapitre proviennent majoritairement des revues bibliographiques effectuées pour le RIVM par Slooff *et al.* (1988) et du document concernant l'évaluation des risques de l'acide fluorhydrique effectué par la Commission Européenne (CE, 2001). La recevabilité des données utilisées dans ces deux références pour l'évaluation des risques de l'acide fluorhydrique n'est pas étudiée dans le présent document. Seules les données complémentaires sont commentées.

Les essais recensés ont été effectués principalement avec du fluorure de sodium (NaF). L'acide fluorhydrique étant principalement sous la forme de l'ion fluorure dans l'environnement, le NaF peut être utilisé pour évaluer l'acide fluorhydrique (CE, 2001).

Les effets du fluorure sont observés aussi bien chez les plantes supérieures que chez les algues vertes, les cyanobactéries et les bactéries ; ils sont liés à l'altération du métabolisme des nucléotides et des acides nucléiques et à l'inhibition d'activités enzymatiques (Ali, 2004 ; Camargo, 2003 ; CE, 2001). Ainsi, l'activité toxique du fluorure sur la flore se caractérise par des altérations foliaires (chloroses et nécroses lors d'une exposition par voie aérienne), une réduction de la photosynthèse, de la respiration et de la synthèse protéique conduisant notamment à une réduction des récoltes des plantes supérieures ou de la croissance algale. De même, Camargo (2003) rapporte une inhibition de différentes enzymes (*i.e.* phosphatases, hexokinases, émolase, succinate déshydrogénase, pyruvique oxydase) conduisant à l'arrêt de procédés métaboliques comme la glycolyse et la synthèse protéique observés aussi bien chez les organismes aquatiques que terrestres. Toutefois, l'ensemble du mécanisme d'action ne semble pas totalement élucidé (Camargo, 2003). Pour les poissons, les symptômes de l'intoxication aiguë au fluorure sont :

- une léthargie initiale,

ACIDE FLUORHYDRIQUE

- un comportement apathique accompagné d'anorexie,
- une hypoexcitabilité,
- une diminution du taux de respiration,
- une augmentation du fluorure sanguin,
- une peau sombre (face dorsale),
- une augmentation de la sécrétion de mucus,
- des mouvements erratiques avec perte de l'équilibre,
- la mort dans un état de tétanie partielle ou totale.

Il est important de rappeler que la toxicité de l'acide fluorhydrique vis-à-vis des organismes aquatiques est étroitement liée au pH, à la température et à la dureté de l'eau. Ainsi, la toxicité du fluorure dans des eaux dulçaquicoles douces (< 50 mg CaCO₃/L) est supérieure à celle obtenue dans des eaux plus dures (> 50 mg CaCO₃/L). C'est pourquoi, Slooff *et al.* (1988) déterminent 3 PNECs pour l'acide fluorhydrique en fonction de la dureté de l'eau. La diminution de la toxicité avec l'augmentation de la dureté de l'eau est liée à la diminution de la concentration en fluorure en solution par sa précipitation sous la forme de fluoroapatite (Ca₅(PO₄)₃F), de fluorure de calcium (CaF₂) ou de magnésium (MgF₂) (Camargo, 2003).

Chez les mammifères, le fluorure absorbé chroniquement induit notamment (CE, 2001) :

- l'altération de la flore du rumen et la réduction des activités enzymatiques du tractus gastro-intestinal produisant une diminution de l'efficacité de la digestion,
- une dégradation qualitative de l'émail formé durant la période du développement dentaire, induisant une augmentation du taux d'usure,
- une augmentation de la dissolution des os et un retard de leur formation. Les tissus formés sont déficients en calcium et phosphore. Les symptômes engendrés incluent une rigidité des membres, des boiteries et des difficultés à la station debout.

4.1 Paramètres d'écotoxicité aiguë

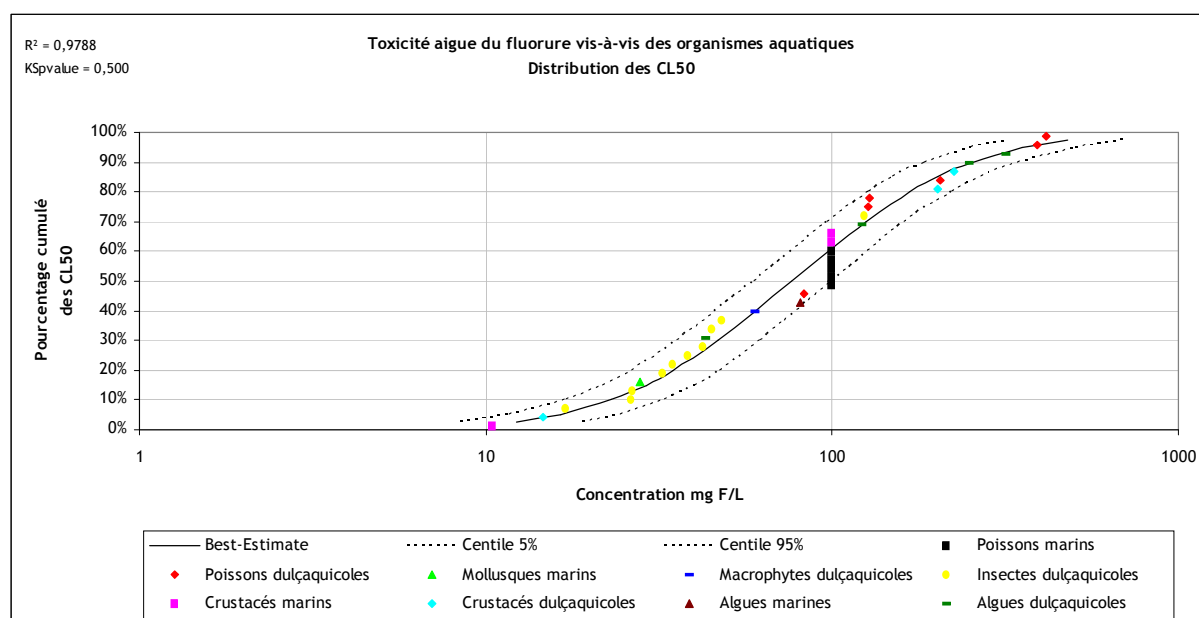
4.1.1 Organismes aquatiques

Ce paragraphe a pour objectif de présenter la diversité des données de toxicité aiguë plus que d'effectuer un recensement exhaustif des données existantes. Pour plus d'information, le lecteur pourra notamment se rapporter aux documents de Slooff *et al.* (1988) et CE (2001).

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Les références bibliographiques aux auteurs sont citées pour permettre un accès direct à l'information scientifique.

Les résultats donnés ci-après sont calculés sur l'ensemble des essais réalisés et indépendamment de leur recevabilité, en utilisant la moyenne géométrique des résultats lorsque plusieurs essais sont disponibles pour une même espèce. Les données en eau de mer conduisant à des CL₅₀ supérieures à la solubilité du NaF dans l'eau de mer (100 mg/L) ne sont pas prises en compte (CE, 2001).



* Limite de solubilité du NaF environ 100 mg/L à une salinité de 30 ‰

Sur l'ensemble des données, pour les organismes aquatiques, la moyenne géométrique des CE(L)₅₀ est de 71,5 mg F/L avec un minimum de 10,5 mg F/L et un maximum de 416 mg F/L. Les données recueillies se répartissent selon une distribution statistique log-normal.

Il est à noter qu'aucune valeur anormale n'a été observée. Selon ces données, 5 % des CL₅₀ sont inférieures à 16,4 mg F/L (intervalle de confiance à 95 % : 10,9 - 25,8 mg F/L) en utilisant une distribution statistique log-normale. La toxicité du fluorure vis-à-vis des organismes dulçaquicoles semble similaire à celle des organismes marins. Les différences observées peuvent certainement être d'avantage attribuées à l'effet de la salinité du milieu qu'à des différences biologiques. Les algues sont relativement peu sensibles avec des CE₅₀ comprises entre 43 et 317,9 mg F/L pour les algues dulçaquicoles et marines. Les invertébrés dulçaquicoles et marins semblent être le groupe taxonomique le plus sensible. Vis-à-vis des invertébrés, la moyenne géométrique des C(E)L₅₀ est de 45,8 et 17,1 mg F/L respectivement pour les organismes dulçaquicoles et les organismes marins. Les poissons semblent moins

ACIDE FLUORHYDRIQUE

sensibles que les invertébrés. Les moyennes géométriques des CL₅₀ sont de 234,1 et supérieure à 100 mg F/L respectivement pour les poissons dulçaquicoles et marins.

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Algues dulçaquicoles	<i>Chlorella vulgaris</i>	CE ₅₀ 15 jours Biomasse pH 6,0 Substance non spécifiée	266	Rai <i>et al.</i> , 1998 cités par Camargo, 2003
	<i>Chlorella vulgaris</i>	Substance non spécifiée CE ₅₀ 15 jours Biomasse pH 6,8	380	Rai <i>et al.</i> , 1998 cités par Camargo, 2003
	<i>Scenedesmus sp</i>	CE ₅₀ 96 heures Biomasse Substance : NaF	43	Groth, 1975 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Selenastrum capricornutum</i>	CE ₅₀ 96 heures Biomasse Substance : NaF	122	LeBlanc, 1984 cité par CE, 2001
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	CE ₅₀ 8 jours Biomasse Substance : NaF	249	Bringmann and Kühn, 1977
Algues marines	<i>Skeletonema costatum</i>	CE ₅₀ 96 heures Substance : NaF	81	LeBlanc, 1984 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Macrophytes dulçaquicoles	<i>Lemna minor</i>	CE ₅₀ 96 heures Croissance des frondes Substance non spécifiée	60	Wang, 1986 cité par Camargo, 2003
Crustacés dulçaquicoles	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Cl ₅₀ 48 heures Dureté : 69-292 mg/L Substance : NaF	120-340	Fieser, 1985 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Immobilité Dureté : 250 mg/L 23,2°C Substance : NaF	97	Dave, 1984 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Dureté : 69-292 mg/L Substance : NaF	109-354	Fieser, 1985 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Immobilité Dureté : 173 mg/L 22,3°C Substance : NaF	154	LeBlanc, 1984 cité par Camargo, 2003
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Immobilité Dureté : 169 mg/L Substance : NaF	200	Fieser <i>et al.</i> , 1986
	<i>Daphnia magna</i>	CE ₅₀ 48 heures Dureté : 110 mg/L Substance : NaF	227	Anderson, 1946 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Dureté : 169,3 mg/L 20 °C Substance : NaF	251	Fieser <i>et al.</i> , 1986 cités par Camargo, 2003
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Dureté 204 mg/L	270	Bringmann and Kühn, 1959 cités par CE, 2003
	<i>Daphnia magna</i>	CL ₅₀ 48 heures Dureté : 145 mg/L 20 °C Substance : NaF	282,8 (200-400)	Metcalfe-Smith <i>et al.</i> , 2003
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Dureté : 169,3 mg/L 25 °C Substance : NaF	300	Fieser <i>et al.</i> , 1986 cités par Camargo, 2003
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Dureté : 169,3 mg/L 15 °C Substance : NaF	304	Fieser <i>et al.</i> , 1986 cités par Camargo, 2003
	<i>Daphnia magna</i>	Cl ₅₀ 48 heures Immobilité Dureté 250 mg/L 20 °C Substance : NaF	352	Kühn <i>et al.</i> , 1988 cités par CE, 2003
	<i>Hyaella azteca</i>	CL ₅₀ 48 heures Dureté : 145 mg/L 20 °C Substance : NaF	14,6 (12,5 - 25)	Metcalfe-Smith <i>et al.</i> , 2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Mollusques marins	<i>Perna perna</i>	CL ₅₀ 120 heures Mortalité Salinité 20 ‰ Substance : NaF	20-39	Hemens et Warwick, 1972 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Crustacés marins	<i>Americamysis bahia</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Substance : NaF	10,5	LeBlanc, 1984 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Fenneropena eus indicus</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Salinité 35 ‰ Substance : NaF	1118 ¹	McClurg, 1984 cité par Camargo, 2003
	<i>Fenneropena eus indicus</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Salinité 10, 20, 28 ‰ Substance : NaF	> 100	Hemens et Warwick, 1972 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Penaeus monodon</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Salinité 10, 20, 28 ‰ Substance : NaF	> 100	Hemens et Warwick, 1972 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Insectes dulçaquicoles	<i>Hexagenia limbata</i>	CL ₅₀ 96 heures Dureté : 145 mg/L 20 °C Substance : NaF	32,3 (10,3 - 51,6)	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003
	<i>Chironomus tentans</i>	CL ₅₀ 96 heures Dureté : 145 mg/L 20 °C Substance : NaF	124,1 (91,6 - 152,9)	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Chimarra marginata</i>	CL ₅₀ 48 heures Mortalité Dureté : 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	120	Camargo, 1991b cité par Camargo, 2003
	<i>Chimarra marginata</i>	CL ₅₀ 96 heures Dureté : 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	44,9	Camargo et Tarazona, 1990 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche bulbifera</i>	CL ₅₀ 48 heures Mortalité Dureté : 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	79,2	Camargo, 1991b cité par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche bulbifera</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté : 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	26,3	Camargo et Tarazona, 1990 cités par Camargo, 2003
	<i>Cheumatopsyche pettiti</i>	CL ₅₀ 48 heures Mortalité Dureté : 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	128	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003
	<i>Cheumatopsyche pettiti</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté : 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	42,5	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Cheumatopsyche pettiti</i>	CL ₅₀ 144 heures Mortalité Dureté 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	24,2	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche exocellata</i>	CL ₅₀ 48 heures Mortalité Dureté 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	86,6	Camargo, 1991b cité par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche exocellata</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	26,5	Camargo et Tarazona, 1990 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche lobata</i>	CL ₅₀ 72 heures Mortalité Dureté 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	78,2	Camargo, 1991b cité par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche lobata</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	48,2	Camargo et Tarazona, 1990 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche pellucidula</i>	CL ₅₀ 48 heures Mortalité Dureté 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF	112	Camargo, 1991b cité par Camargo, 2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Hydropsyche pellucidula</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté 15,6 mg/L 15,2 °C Substance : NaF F	38,5	Camargo et Tarazona, 1990 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche bronta</i>	CL ₅₀ 48 heures Mortalité Dureté 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	52,6	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche bronta</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	17	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche bronta</i>	CL ₅₀ 144 heures Mortalité Dureté 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	11,5	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche occidentalis</i>	CL ₅₀ 48 heures Mortalité Dureté 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	102	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003
	<i>Hydropsyche occidentalis</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	34,7	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Hydropsyche occidentalis</i>	CL ₅₀ 144 heures Mortalité Dureté 40,2 mg/L 18 °C Substance : NaF	21,4	Camargo <i>et al.</i> , 1992 cités par Camargo, 2003
Poissons dulçaquicoles	<i>Cyprinus carpio</i>	CL ₅₀ 8 jours Mortalité 10-36 cm Dureté < 3 mg/L 18,3 °C Substance : NaF	75-91	Neuhold et Sigler, 1960 cités par Camargo, 2003
	<i>Gambusia affinis</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté : < 100 mg/L Substance : NaF	416	Wallen <i>et al.</i> , 1957 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité < 1g Dureté 78 mg/L 20 °C Substance : NaF	340	Smith <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité < 1g Dureté 146 mg/L 20 °C Substance : NaF	380	Smith <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Gasterosteus aculeatus</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité < 1g Dureté 300 mg/L 20 °C Substance : NaF	460	Smith <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Leuciscus idus melanotus</i>	CL ₅₀ 48 heures Mortalité Substance : NaF	299	Juhnke et Ludemann, 1978
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 192 heures Mortalité 8 – 10 cm Dureté 22,4 mg/L 15,3 °C Substance : NaF	107,5	Camargo, 1991a cité par Camargo, 2003
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 192 heures Mortalité 8 – 10 cm Dureté 22,4 mg/L 15,3 °C Substance : NaF	64,1 (50,0-82,2)	Camargo et Tarazona, 1991 cités par Camargo, 2003
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité 5,4 – 6,3 cm Dureté 17 mg/L 12 °C Substance : NaF	51	Pimentel et Bulkley, 1983 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité 5,4 – 6,3 cm Dureté 49 mg/L 12 °C Substance : NaF	128	Pimentel et Bulkley, 1983 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité 5,4 – 6,3 cm Dureté 182 mg/L 12 °C Substance : NaF	140	Pimentel et Bulkley, 1983 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité 5,4 – 6,3 cm Dureté 385 mg/L 12 °C Substance : NaF	193	Pimentel et Bulkley, 1983 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité < 3 g Dureté 23- 62 mg/L Substance : NaF	200	Smith <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté 69 - 292 mg/L Substance : NaF	124-194	Fieser, 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité < 1 g Dureté 20 - 48 mg/L 16 - 20°C Substance : NaF	315	Smith <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988 et Camargo, 2003
	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté 92 mg/L Substance : NaF	180	Smith <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Dureté 256 mg/L Substance : NaF	205	Smith <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Pimephales promelas</i>	CL ₅₀ 96 heures Dureté : 145 mg/L 20°C Substance : NaF	262,4 (200-400)	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003
	<i>Salmo trutta</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité 8 - 10 cm Dureté 21,2 mg/L 16,1°C Substance : NaF	164,5	Camargo, 1991a cité par Camargo, 2003
	<i>Salmo trutta</i>	CL ₅₀ 192 heures Mortalité 8 - 10 cm Dureté 21,2 mg/L 16,1°C Substance : NaF	97,5 (76,8-123,8)	Camargo et Tarazona, 1991 cités par Camargo, 2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Poissons marins	<i>Ambassis natalensis</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Salinité 10, 20, 28 ‰ Substance : NaF	> 100	Hemens et Warwick, 1972 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Mugil cephalus</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Salinité 10, 20, 28 ‰ Substance : NaF	> 100	Hemens et Warwick, 1972 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Terapon jarbua</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Salinité 10, 20, 28 ‰ Substance : NaF	> 100	Hemens et Warwick, 1972 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Boleophthalmus dussumieri</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Salinité 27 ‰ Substance : NaF	> 100	Shaikh et Hiradhar, 1986 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Cyprinodon variegatus</i>	CL ₅₀ 96 heures Mortalité Salinité 10, 31 ‰ Substance : NaF	> 225 ¹	Heitmuller <i>et al.</i> , 1981 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988

¹ Limite de solubilité du NaF environ 100 mg/L à une salinité de 30 ‰.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Algues

Les revues bibliographiques ne recensent aucune étude valide de toxicité aiguë du fluorure vis-à-vis des algues. Les études disponibles sont relativement peu décrites. Indépendamment de l'espèce d'algue dulçaquicole étudiée (*Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus sp.*, *Selenastrum capricornutum*, *Scenedesmus quadricauda*), la CE₅₀ 96 heures à 15 jours est comprise entre 43 et 317,9 mg F/L. Pour ces organismes, la toxicité du fluorure semble diminuer avec le pH de l'eau. Ainsi, Rai *et al.* (1998), cités par Camargo (2003), montrent que la toxicité du fluorure pour *Chlorella vulgaris* est de 266 et 380 mg F/L respectivement à un pH de 6,0 et 6,8. Pour les algues marines, Leblanc (1984, cité par Slooff *et al.*, 1988) obtient une CL₅₀ 96 heures de 81 mg F/L pour *Skeletonema costatum*.

Toutefois, dans le document de la Commission Européenne (CE, 2001) concernant l'évaluation des risques de l'acide fluorhydrique, la valeur de 43 mg F/L, obtenue sur *Scenedesmus sp.*, est retenue pour caractériser la toxicité de cet élément vis-à-vis de ce groupe taxonomique dans le calcul la PNEC.

Plantes macrophytes

La toxicité du fluorure pour les macrophytes est similaire à celle mesurée sur les algues. Wang (1986, cité par Camargo, 2003) montre que la CE₅₀ 96 heures pour l'inhibition de croissance de la fronde de *Lemna minor* est de 60 mg F/L.

Invertébrés

Pour ces organismes, la toxicité du fluorure augmente avec la concentration en fluorure, la durée d'exposition et la diminution de la dureté de l'eau.

Vis-à-vis des invertébrés dulçaquicoles, les daphnies (*Daphnia magna*, *Ceriodaphnia dubia*) sont un des groupes les moins sensibles avec des CE₅₀ 48 heures comprises entre 97 et 352 mg F/L. Au contraire, les Hyaelles (*Hyalella azteca*) sont parmi les organismes les plus sensibles. Pour cette espèce, la CE₅₀ 48 heures est de 14,6 mg F/L. De même, les insectes sont relativement sensibles avec des CL₅₀ 96 heures comprises entre 17 (*Hydropsyche bronta*) et 124,1 mg F/L (*Chironomus tentans*). De plus, chez les larves d'insecte, il semble que la toxicité du fluorure diminue avec l'augmentation de la taille intraspécifique du corps et la concentration en chlorure du fait d'une inhibition compétitive Cl⁻/F⁻ (Camargo, 2003).

Les CL₅₀ 96 - 120 heures, pour les invertébrés marins sont comprises entre 10,5 et plus de 100 mg F/L. Le microcrustacé marin *Americamysis bahia* et le bivalve *Perna perna* semblent particulièrement sensibles avec respectivement des CL₅₀ (96 - 120 heures) de 10,5 (LeBlanc, 1984, cité par Slooff *et al.*, 1988) et 27,9 mg F/L (Hemens et Warwick, 1972, cités par Slooff *et al.*, 1988).

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Poissons

Comme pour les invertébrés, la toxicité du fluorure vis-à-vis des poissons augmente avec la concentration en fluorure, la durée d'exposition et la diminution de la dureté de l'eau. De plus, la toxicité diminue avec l'augmentation intraspécifique de la taille des poissons et la concentration en chlorure et en calcium de l'eau (Camargo, 2003).

En utilisant la moyenne géométrique des CL₅₀ lorsque plusieurs résultats sont disponibles pour une même espèce, pour les poissons dulçaquicoles les CL₅₀ 96 heures sont comprises entre 126 (*Oncorhynchus mykiss*) et 416 mg F/L (*Gambusia affinis*).

En eau marine, des études menées sur 5 espèces différentes conduisent toutes à des CL₅₀ 96 heures supérieure à 100 mg F/L correspondant à la solubilité maximale du fluorure de sodium dans une eau à 30 ‰ de salinité.

Amphibiens

Aucune étude de la toxicité aiguë du fluorure pour les amphibiens n'a été recensée.

Organismes du sédiment

Aucune étude de la toxicité aiguë du fluorure pour les organismes du sédiment n'a été recensée.

4.1.2 Organismes terrestres

Pour les organismes terrestres, aucune étude valide de la toxicité aiguë du fluorure par le sol (végétaux, invertébrés) ou par voie orale (oiseaux, mammifères) n'a été recensée.

4.2 Paramètres d'écotoxicité chronique

4.2.1 Organismes aquatiques

En 2001, l'Union Européenne a publié pour le fluorure d'hydrogène un document d'évaluation des risques. Les études considérées comme valides dans ce document n'ont pas été réévaluées.

La recevabilité des données non citées dans le précédent document est classée en 3 niveaux

ACIDE FLUORHYDRIQUE

- Recevabilité 1 : le résultat peut être utilisé pour le calcul de la PNEC vis-à-vis des organismes aquatiques sans restriction,
- Recevabilité 2 : le résultat peut être utilisé pour le calcul de la PNEC vis-à-vis des organismes aquatiques mais dans une seconde étape. Généralement ces résultats proviennent de protocoles comportant des dérives par rapport aux normes des essais (durée d'exposition, composition des milieux, températures d'exposition ...),

Recevabilité 3 : Le résultat ne peut pas être utilisé pour le calcul de la PNEC. Il peut être utilisé pour conforter des résultats. Ces résultats proviennent d'essais pour lesquels l'organisme testé n'est pas un organisme dulçaquicole, ou que le protocole n'est pas disponible, ou que le protocole comporte des modifications majeures par rapports aux normes en vigueur (durées d'exposition trop courtes ...). Indépendamment de la recevabilité des essais, et en ne tenant compte que des NOEC inférieures à la solubilité du fluorure de sodium, en eau douce ou marine, la moyenne des NOEC du fluorure vis-à-vis des organismes aquatiques est de 113,7, 110,7, 26,5, 16,9, 18,51 et 12,7 mg/L respectivement pour les bactéries, les protozoaires, les algues, les invertébrés, les poissons et les amphibiens. L'exposition des organismes via une contamination par le sédiment conduit à une diminution importante de la toxicité.

Dans ce document, les valeurs de toxicité pour les micro-organismes (bactéries et protozoaires) sont données à titre indicatif mais ne sont pas utilisées.

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
Bactéries	Boue activée	NOEC 3 heures Substance : non spécifiée Méthode OCDE 209	510	CE, 2001
	<i>Escherichia coli</i>	NOEC 48 heures- Substance : non spécifiée	180	Bringmann and Kühn, 1959 cités par CE, 2001

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Pseudomonas putida</i>	NOEC 16 heures Substance : non spécifiée Dureté 42,3 mg/L CaCO ₃	16	Bringmann and Kühn, 1977 cités par CE, 2001
Protozoaires dulçaquicoles	<i>Chilomonas paramecium</i>	NOEC 48 heures Substance : non spécifiée Dureté 42,3 mg/L CaCO ₃	83	Bringmann and Kühn, 1981 cités par CE, 2001
	<i>Entosiphon sulcatum</i>	NOEC 72 heures Substance : non spécifiée Dureté 35,3 mg/L CaCO ₃	101	Bringmann and Kühn, 1981 cités par CE, 2001
	<i>Euglena gracilis + spirogyra</i>	NOEC 2 semaines Substance : NaF	370	Wantland, 1956 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Microregma heterostoma</i>	NOEC 28 heures Substance : non spécifiée Dureté 204 mg/L CaCO ₃	226	Bringmann and Kühn, 1981 cités par CE, 2001
	<i>Paramecium caudatum</i>	NOEC 2 semaines Substance : NaF	370	Wantland, 1956 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Uronema parduczi</i>	NOEC 20 heures Dureté 35,3 mg/L CaCO ₃	7,1	Bringmann and Kühn, 1981 cités par CE, 2001
Algues dulçaquicoles	<i>Anabaena sphaerica</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24°C pH 4,5 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Anabaena sphaerica</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24°C pH 6 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Anabaena sphaerica</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24°C pH 7,3 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Ankistrodesmus braunii</i>	NOEC Substance NaF	50 ¹	Hekman <i>et al.</i> , 1984 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Cyclotella meneghiniana</i>	NOEC Substance NaF	50 ¹	Hekman <i>et al.</i> , 1984 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Macrocystis aeruginosa</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24° C pH 4,5 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Macrocystis aeruginosa</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24° C pH 6 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Macrocystis aeruginosa</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24° C pH 7,3 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Oscillatoria limetica</i>	NOEC Substance NaF	50 ¹	Hekman <i>et al.</i> , 1984 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24° C pH 4,5 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24° C pH 6 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Scenedesmus obliquus</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24°C pH 7,3 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	NOEC 8 jours Substance : non spécifiée Dureté 28,7 CaCO ₃	249	Bringmann and Kühn, 1977 cités par CE, 2001
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	NOEC Substance NaF	50 ¹	Hekman <i>et al.</i> , 1984 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Stephanodiscus minutulus</i>	NOEC Substance NaF	50 ¹	Hekman <i>et al.</i> , 1984 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Synechococcus leopoliensis</i>	NOEC 1 semaine Substance NaF	50 ¹	Hekman <i>et al.</i> , 1984 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Nitzschia linearis</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24°C pH 7,3 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
	<i>Nitzschia linearis</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24°C pH 6 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Nitzschia linearis</i>	NOEC 72 heures Concentration en chlorophylle 24°C pH 4,5 Substance NaF	> 4 ²	Ali, 2004
Algues marines	<i>Agmenellum quadruplicatum</i>	NOEC 2-3 semaines salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Amphidium carteri</i>	NOEC 5 semaines Salinité 15 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	100	Antia et Klut, 1981 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Amphidium carteri</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	50	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Chaetoceros gracilis</i>	NOEC 5 semaines Salinité 15 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	200	Antia et Klut, 1981 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Chaetoceros gracilis</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Chroomonas salina</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	NOEC 5 semaines Salinité 15 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	200	Antia et Klut, 1981 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Dunaliella tertiolecta</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Minutocellus polymorphus</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Nannochloris oculata</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Nitzschia angularis</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	50	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Pavlova lutheri</i>	NOEC 5 semaines Salinité 15 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	50	Antia et Klut, 1981 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Pavlova lutheri</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	50	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Prasinocladus marinus</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Rhodomonas lens</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Thalassiosira weissflogii</i>	NOEC 5 semaines Salinité 15 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	200	Antia et Klut, 1981 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Thalassiosira weissflogii</i>	NOEC 2-3 semaines Salinité 26 ‰ Milieu enrichi Substance NaF	≥ 100	Oliveira <i>et al.</i> , 1978 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Rotifères dulçaquicoles	<i>Philodina roseola</i> + <i>Rotifera citrinus</i>	NOEC 2 semaines Substance : NaF	370	Wantland, 1956 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Crustacés dulçaquicoles	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 21 jours Reproduction Dureté : 250 mg/L Substance : NaF	3,7	Dave, 1984 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 21 jours Dureté : 180 mg/L Substance : NaF	26	Fieser <i>et al.</i> , 1986 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Daphnia magna</i>	NOEC 21 jours Reproduction Dureté : 250 mg/L Substance : NaF	14,1	Kühn <i>et al.</i> , 1988 cités par CE, 2001
Crustacés marins	<i>Cancer pagurus</i>	NOEC 13 semaines Survie Salinité 34 ‰ Substance NaF	30	Wright et Davison, 1975 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Carcinus maenas</i>	NOEC 13 semaines Survie Salinité 34 ‰ Substance NaF	30	Wright et Davison, 1975 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Grandidiere lla lignorum</i>	NOEC 90 jours Fécondité Cycle de vie 23 - 25 °C Substance : non spécifiée	4,15 ³	Connell et Airey, 1982 cités par Camargo, 2003
	<i>Grandidiere lla lutosa</i>	NOEC 90 jours Fécondité Cycle de vie 23 - 25 °C Substance : non spécifiée	4,15 ³	Connell et Airey, 1982 cités par Camargo, 2003
	<i>Homarus americanus</i>	NOEC 10 jours Survie Substance NaF	4,5	Stewart et Cornick, 1964 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Penaeus indicus</i>	NOEC 113 jours Survie 23 - 27°C Substance : non spécifiée	> 5,5	Hemens <i>et al.</i> , 1975 cités par Camargo, 2003
	<i>Penaeus indicus</i>	NOEC 9 semaines Salinité 33 ‰ Substance NaF	≥ 60	Martin <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Penaeus indicus</i>	NOEC 20 jours Croissance Substance : non spécifiée	11	McClurg, 1984 cités par Camargo, 2003
	<i>Portunus depurator</i>	NOEC 13 semaines Survie Salinité 34 ‰ Substance NaF	30	Wright et Davison, 1975 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Tylodiplax blephariskios</i>	NOEC 113 jours Survie 23 - 27°C Substance : non spécifiée	> 5,5	Hemens <i>et al.</i> , 1975 cités par Camargo, 2003
Mollusques marins	<i>Haliotis tuberculata</i>	NOEC 3 semaines Salinité 35 ‰ Substance NaF	≥ 11	McClurg, 1984 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	Huître	NOEC 8 semaines Survie Substance NaF	8	Groth III, 1975 cité par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Mytilus edulis</i>	NOEC 4 semaines Salinité 33 ‰ Substance NaF	≥ 60	Martin <i>et al.</i> , 1985 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Mytilus edulis</i>	NOEC 1 semaine Survie Salinité 33 ‰ Substance NaF	≥ 100	Pankhurst <i>et al.</i> , 1980 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Mytilus edulis</i>	NOEC 6 semaines Survie Salinité 34 ‰ Substance NaF	2,4	Wright et Davison, 1975 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Coelentérés marins	<i>Anthopleura aureoradiata</i>	NOEC 1 semaine Survie Salinité 33 ‰ Substance NaF	100	Pankhurst <i>et al.</i> , 1980 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Poissons dulçaquicoles	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Retard de l'éclosion de 7 à 10 jours Substance : non spécifiée	1,5	Ellis <i>et al.</i> , 1948 cités par Camargo, 2003
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC 21 jours Mortalité Dureté 12 mg/L Substance : NaF	4	Herbert et Shurben, 1964 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC 21 jours Mortalité Dureté 45 mg/L Substance : NaF	75	Herbert et Shurben, 1964 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	NOEC 21 jours Mortalité Dureté : 320 mg/L Substance : NaF	100	Herbert et Shurben, 1964 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC 7 jours Survie Larves Dureté : 280 mg/L 25°C Substance : NaF	125	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003
	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC 7 jours Croissance Larves Dureté : 280 mg/L 25°C Substance : NaF	63	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003
	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC 7 jours Survie Croissance Larves Dureté : 160 mg/L 25°C Substance : NaF	63	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003
Poissons marins	<i>Mugil cephalus</i>	NOEC 113 jours Mortalité 23,5-27°C Substance : non spécifiée	5,5	Hemens <i>et al.</i> , 1975 cités par Camargo, 2003
Amphibiens dulçaquicoles	<i>Bufo bufo</i>	NOEC 3 semaines Stade embryons Eau de mare Substance : NaF	54	Kawahara et Kawahara, 1971 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/L)	Référence
	<i>Rana pipiens</i>	NOEC 4 semaines Stade adulte Eau distillée Substance NaF	3	Kaplan <i>et al.</i> , 1964 cités par Slooff <i>et al.</i> , 1988
Exposition via le sédiment	<i>Chironomus tentans</i>	CE ₂₅ 10 jours Croissance Dureté : 160 mg/L 20° C Substance : NaF	661,4 mg F/kg sédiment sec	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003
	<i>Hexagenia limbata</i>	CE ₂₅ 21 jours Croissance Dureté : 160 mg/L 20° C Substance : NaF	1 221,3 mg F/kg sédiment sec	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003
	<i>Hyaella azteca</i>	CE ₂₅ 28 jours Croissance Dureté : 160 mg/L 20° C Substance : NaF	290,2 mg F/kg sédiment sec	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003
	<i>Pimephales promelas</i>	NOEC 21 jours Survie Croissance Dureté : 160 mg/L 20° C Substance : NaF	> 1 100 mg/kg sédiment sec (> 10,1 mgF/L eau) ⁴	Metcalf-Smith <i>et al.</i> , 2003

¹Durée d'exposition depuis le milieu de la phase de croissance logarithmique jusqu'au plateau de croissance. Cette période est de 1 semaine pour *Synechococcus leopoliensis* et n'est pas indiquée pour les autres espèces.

² Donnée graphique. Une seule concentration en NaF testée.

³Dans l'article de Camargo (2003) cette valeur est indiquée comme étant une MATC. Des concentrations en fluorure inférieures à cette valeur peuvent stimuler la fécondité des femelles.

⁴ Exposition par le sédiment.

Algues

Trente six valeurs de toxicité chronique du fluorure ont été recensées sur 22 espèces d'algues dulçaquicoles ou marines. Indépendamment de la validité des résultats, les NOEC du fluorure sont comprises entre > 4 et 111,58 mg F/L et entre 50 et ≥ 100 mg F/L respectivement pour

ACIDE FLUORHYDRIQUE

les algues dulçaquicoles et les algues marines. Toutefois, aucune NOEC ne peut être validée pour ce groupe taxonomique du fait du manque d'information sur les essais ou de l'inadaptation des conditions expérimentales. Notamment, différents auteurs (Hekman *et al.*, 1984, Bringmann et Kühn, 1977, Oliveira *et al.*, 1978, Antia et Klut, 1981) ont effectués des essais durant des périodes de temps relativement longues, ne permettant probablement plus une croissance exponentielle des algues.

Ali (2004) étudie la toxicité chronique du fluorure vis-à-vis de 4 microalgues (*Scenedesmus obliquus*, *Microcystis aeruginosa*, *Anabaena sphaerica*, *Nitzschia linearis*) aux pH de 7,3, 6,0 et 4,5. Les algues ont été isolées de la communauté phytoplanctonique du Nil. Les essais sont réalisés dans des flacons de 1 L contenant 500 mL de milieu synthétique (milieu BG₁₁ modifié en fonction de l'espèce algale), en statique à 24°C ± 2°C, sous illumination continue durant 10 à 14 jours de façon à assurer une bonne croissance. Les essais sont réalisés en triplicata à la concentration de 4 mg/L de fluorure (F) introduit sous la forme NaF plus un témoin. Chaque essai est répété au moins deux fois. La concentration équivalente en chlorophylle « a » au début des essais est de 25-30 µg/L. Les résultats sont déduits de graphiques présentés dans l'article. Dans ces conditions, la NOEC 72 heures est de 4 mg/L indépendamment du pH pour les 4 algues testées.

L'essai est peu décrit et aucun suivi analytique n'est réalisé. Une seule concentration en fluorure est testée. De ce fait, les résultats sont considérés comme non valide (niveau de validité : 3).

Invertébrés

Vingt valeurs de toxicité chronique du fluorure ont été recensées sur 15 espèces d'invertébrés dulçaquicoles ou marins représentant 4 groupes taxonomiques (rotifères, crustacés, mollusques, coelentérés). Indépendamment de la validité des résultats, les NOEC du fluorure sont comprises entre 3,7 et 370 mg F/L et entre 4,15 et ≥ 100 mg F/L respectivement pour les invertébrés dulçaquicoles et marins.

Vis-à-vis des organismes dulçaquicoles, des données sont disponibles pour les rotifères et les crustacés (*Daphnia magna*). Pour ce groupe, le document de la Commission Européenne (CE, 2001) concernant l'évaluation des risques de l'acide fluorhydrique utilise la moyenne arithmétique des deux NOEC chroniques sur daphnie générées par Dave (1984) et Kühn *et al.* (1988). Ces deux valeurs ont été obtenues en utilisant la reproduction comme critère de toxicité. Les concentrations testées n'ont été analysées que dans l'essai mené par Kühn *et al.* (1988). Pour le calcul de la PNEC_{eau}, la moyenne arithmétique de ces deux valeurs de 8,9 mg/L est retenue pour caractériser la toxicité chronique du fluorure vis-à-vis de ce groupe taxonomique.

Pour les organismes marins, des données sont disponibles pour les crustacés, les mollusques gastéropodes et bivalves et les coelentérés. Toutefois, aucune de ces données disponibles

ACIDE FLUORHYDRIQUE

dans le document du RIVM (Slooff *et al.*, 1988) n'a été retenue par Commission Européenne (CE, 2001)

Metcalf-Smith *et al.* (2003) étudient la toxicité chronique du fluorure introduit sous la forme de NaF sur la survie et la croissance de 3 invertébrés *Hyaella azteca*, *Hexagenia limbata* et *Chironomus tentans*). L'essai débute avec des larves et est mené durant de 21, 10 et 28 jours respectivement. L'essai est réalisé en statique dans de l'eau ayant une dureté d'environ 160 mg/L exprimée en CaCO₃ et une température de 20 °C. Les essais sont réalisés dans des aquariums contenant 1 300 mL d'eau et 325 mL de sédiment (*H. limbata*, *C. tentans*) ou dans des aquariums contenant 200 mL d'eau et 50 mL de sédiments (*H. azteca*). Le fluorure est apporté dans le milieu via le sédiment. Pour chaque concentration testée 3 répliques sont utilisées contenant chacune 10 (*H. limbata*, *H. azteca*) ou 15 (*C. tentans*) individus. Pour chaque essai 4 concentrations comprises entre 17 et 5 600 mg F/kg de sédiment sec et un témoin sont testés. Les animaux sont nourris une fois par semaine. Un suivi analytique est réalisé pour l'essai mené sur *H. limbata*. Dans ces conditions, les CE₂₅ croissance sont de 290,2-661,4 et 1 221,3 mg F/kg de sédiment respectivement pour *H. azteca*, *C. tentans* et *H. limbata*. Le suivi analytique montre que pour les concentrations en fluorure supérieures à 1 100 mg/kg de sédiment sec, la concentration en fluorure dans l'eau est d'environ 1 % de la concentration nominale dans le sédiment.

L'essai est bien décrit. Un suivi analytique a été réalisé pour un organisme testé. Les concentrations testées ne sont pas indiquées et les résultats sont exprimés sous la forme de CE₂₅ or seule une CE₁₀ peut être considérée comme une NOEC selon le TGD (CE, 2003). De ce fait, les résultats sont considérés comme non valide (niveau de validité : 3).

Des études de toxicité chroniques ont été recensées aussi bien pour les vertébrés dulçaquicoles que marins. Pour ce groupe, les NOEC sont comprises entre 1,5 et 125 mg F/L et entre 3 et 54 mg F/L respectivement pour les poissons dulçaquicoles et les amphibiens. Seule une NOEC de 5,5 mg F/L sur le poisson (*Mugil cephalus*) a été répertoriée pour le milieu marin.

L'étude Herbert et Shurben (1964) menée sur la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*) est utilisée pour dériver la PNEC dans le document de la Commission Européenne (CE, 2001) concernant l'évaluation des risques de l'acide fluorhydrique. Cet essai conduit à une CL₅ de 4 mg/L pouvant être considérée comme une NOEC. Il a été réalisé dans une eau naturelle douce (12 mg/L CaCO₃) avec un renouvellement journalier du milieu (CE, 2001). Cette étude semble montrer que ce groupe de poisson est particulièrement sensible à l'acide fluorhydrique en comparaison par exemple aux essais menés sur le poisson *Pimephales promelas* conduisant à une NOEC_{croissance} 7 jours sur larve de 63 mg F/L (Metcalf-Smith *et al.*, 2003). Toutefois, d'autres études non validées viennent confirmer cette valeur. Ainsi, un retard à l'éclosion a été observé chez la truite arc-en-ciel à la concentration de 1,5 mg F/L (Ellis *et al.*, 1948, cité par Camargo, 2003). Ce critère biologique semble particulièrement sensible, une concentration en fluorure de 3,53 mg F/L induisant également le même effet

ACIDE FLUORHYDRIQUE

chez le *Catla catla* (Pillai et Mane, 1985, cité par Camargo, 2003). De plus, il a été montré que des concentrations de 0,5 mg F/L sont susceptibles d'affecter la migration de l'*Oncorhynchus tshawytscha* et de l'*Oncorhynchus kisutch* (Damkaer et Dey, 1989, cité par Camargo, 2003). Toutefois, il est à noter que d'autres populations de truites arc en ciel vivent dans des eaux riches en fluorure à une concentration d'environ 14 mg/L (Sigler et Neuhold, 1972, cités par Camargo, 2003). Il y a donc certainement des phénomènes d'adaptation physiologique et génétique (Camargo, 2003).

Metcalf-Smith *et al.* (2003) étudient la toxicité chronique du fluorure introduit sous la forme de NaF sur la survie et la croissance du *Pimephales promelas*. Dans ces essais, le fluorure est introduit soit directement dans la colonne d'eau (essai colonne d'eau), soit via le sédiment (essai sédiment). Les essais débutent avec des larves (colonne d'eau) ou des individus de 3 à 4 mois (sédiments) et sont menés durant de 7 jours (colonne d'eau) ou 21 jours (sédiments). Les essais sont réalisés en semi statique à 25°C (colonne d'eau) ou en statique à 20°C (sédiment). L'eau utilisée à une dureté d'environ 160 mg/L (colonne d'eau et sédiment) exprimée en CaCO₃ ou de 280 mg/L (colonne d'eau). Les essais sont réalisés dans des aquariums contenant 1 300 mL d'eau et 325 mL de sédiment (sédiment). Pour chaque concentration testée 4 répliques sont utilisées contenant chacune 10 individus. Pour chaque essai 6 concentrations (colonne d'eau) ou 4 concentrations (sédiment) comprises entre 7,8 et 1 100 mg F/kg de sédiment sec ou /L et un témoin sont testés. Les animaux sont nourris durant l'essai. Un suivi analytique est réalisé pour l'essai mené avec la contamination via le sédiment. Dans ces conditions, dans les essais de contamination par la colonne d'eau la NOEC_{croissance} 7 jours est de 63 mg/L indépendamment de la dureté de l'eau. La NOEC_{survie} 21 jours est de 125 et 63 mg/L respectivement pour une eau de dureté de 280 et 160 mg/L. Dans les essais de contamination par le sédiment, la plus forte concentration testée 1 100 mg/kg de sédiment sec induisant une concentration en fluorure dans la colonne d'eau de 10,1 mg/L n'induit pas d'effet sur la survie et la croissance après 21 jours d'exposition.

Les essais sont bien décrits. Un suivi analytique a été réalisé pour l'essai avec une contamination par le sédiment. Les essais avec contamination par la colonne d'eau sont relativement courts (7 jours) toutefois ils sont réalisés sur des stades larvaires à une température de 25 °C ce qui accélère le développement. L'essai mené sur le stade juvénile d'une durée de 21 jours peut être considéré comme un essai de croissance, toutefois aucun effet n'est observé à la plus forte concentration testée. De ce fait, les résultats sur larves et juvéniles sont considérés respectivement comme valide avec restriction (niveau de validité : 2) et non valide (niveau de validité : 3).

4.2.2 Organismes terrestres

Indépendamment de la qualité des études, les NOEC du fluorure vis-à-vis des microorganismes du sol sont comprises entre 106 et 3 000 mg/kg. Vis-à-vis des plantes aucune NOEC recevable n'a été rapportée pour une exposition via le sol dans le document CE (2001). Pour les

ACIDE FLUORHYDRIQUE

invertébrés du sol, la toxicité du fluorure est similaire à celle observée sur les microorganismes avec des NOEC comprises entre 800 et 1 200 mg/kg.

Pour les vertébrés, seules des données sur mammifères ont été validées. Les ruminants semblent être le groupe taxonomique le plus sensible avec des NOEC d'environ 30 mg F/kg de nourriture. Chez le rat, les NOEC sont supérieures à 200 mg F/kg de nourriture.

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/kg de nourriture)	Référence
Bactéries	Bactérie du sol	NOEC 24 heures Inhibition de la déshydrogénase Substance : NaF	3 000	Rogers et Li, 1985 cités par CE, 2001
	Bactérie du sol	NOEC 63 heures Inhibition la minéralisation NH ₄ Substance : KF	340	Van Wensem et Adema, 1991 cités par CE, 2001
	Bactérie du sol	NOEC 63 heures Inhibition la minéralisation NO ₃ Substance : KF	106	Van Wensem et Adema, 1991 cités par CE, 2001
	Bactérie du sol	NOEC 63 heures inhibition la minéralisation P Substance : KF	1 060	Van Wensem et Adema, 1991 cités par CE, 2001
Isopode	<i>Porcellio scaber</i>	NOEC 126 jours Mortalité Substance NaF	800	Beyer <i>et al.</i> , 1987 cités par CE, 2001
Annélide	<i>Eisenia fetida</i>	NOEC 154 jours Croissance Maturité Fertilité Ecllosion Substance NaF	1 200	Vogel et Ottow, 1992 cités par CE, 2001
Mammifères	Bovins	NOEC	30	Slooff <i>et al.</i> , 1988 cités par CE, 2001
	<i>Odocoileus virginianus</i>	24 mois Réduction de l'émail et hyperostose périostal des os métacarpiens	25	CE, 2001
	Renard	Réduction de la production de lait induisant des mortalités dans la progéniture	98 - 136	Janssen <i>et al.</i> , 1989 cités par CE, 2001

ACIDE FLUORHYDRIQUE

	Espèce	Conditions et critères d'effet	Valeur (mg/kg de nourriture)	Référence
	Rat	NOEC 2 générations Reproduction OECD 416 Substance NaF	200 ¹	Collins <i>et al.</i> , 2001a, 2001b cités par CE, 2001
	Rat	NOEC 2 générations Reproduction Substance NaF	200 ¹	Sprando <i>et al.</i> , 1997, 1998 sous étude de Collins <i>et al.</i> , 2001a, 2001b cités par CE, 2001
	Rat	NOAEL Effet maternel et sur le développement Ensemble de la gestation Substance NaF	224 ¹	Collins <i>et al.</i> , 1995 cités par CE, 2001
Oiseaux	<i>Sturnus vulgaris</i>	NOAEL 16 jours incubation Epaisseur de la coquille Réduction du gain de poids Mortalité	10 mg/kg de poids corporel	CE, 2001

¹ Conversion de la NOAEL en NOEC selon les données du TGD,

Micro-organismes

Le document de la Commission Européenne (CE, 2001) concernant l'évaluation des risques de l'acide fluorhydrique rapporte que les NOEC du fluorure pour les bactéries du sol sont comprises entre 106 mg F/kg (minéralisation de NO₃) et 3 000 mg F/kg (inhibition de l'activité déshydrogénase). La valeur de 106 mg F/kg obtenue avec du fluorure de sodium a été retenue pour dériver la PNEC pour le compartiment terrestre.

Végétaux

Les plantes sont exposées aux fluorures principalement par la voie atmosphérique. De ce fait, de nombreux essais d'exposition à l'acide fluorhydrique par fumigation ont été effectués sur différentes plantes (pois, orge, maïs, fleurs, fraisiers, pin, arbustes, herbe, riz ... ; CE, 2001). Toutefois, aucun essai de toxicité chronique valide avec une exposition via le sol n'a été recensé.

Invertébrés

Deux études de toxicité chronique du fluorure vis-à-vis des invertébrés ont été recensées (CE, 2001). Les NOEC obtenues sont de 800 et 1 200 mg F/kg respectivement pour *Porcellio scaber* et *Eisenia fetida*.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Vertébrés

Vis-à-vis des oiseaux, seule une étude menée sur l'étourneau sansonnet (*Sturnus vulgaris*) est rapportée par CE (2001). Dans cette étude, une NOAEC de 10 mg/kg de poids corporel est obtenue en utilisant l'épaisseur de la coquille, la réduction du gain de poids et la mortalité comme critères toxicologiques. Vis-à-vis des mammifères, les NOEC du fluorure sont comprises entre moins de 25 et 224 mg F/kg de nourriture. Les bovins et plus particulièrement les jeunes individus sont les animaux domestiques les plus sensibles au fluorure (CE, 2001). Pour ce groupe taxonomique, Slooff *et al.* (1988, cités par CE, 2001) calculent une NOEC de 30 mg F/kg de nourriture. Sur des espèces sauvages, comme le cerf de virginie (*Odocoileus virginianus*) ou le cerf hémione (*Odocoileus hemionus*), des effets sur l'émail dentaires ou des hyperostoses du périoste des os métacarpiens ont été observées à des concentrations de 25 mg F/kg de nourriture (CE, 2001). Chez le renard des concentrations en fluorures comprises entre 98 et 136 mg F/kg de nourriture induisent une réduction de la production de lait conduisant à des mortalités dans la progéniture. Vis-à-vis des autres mammifères, et notamment chez le rat, les NOEC sont supérieures à 200 mg/kg de nourriture (valeur calculée à partir d'une exposition via l'eau de boisson).

5. VALEURS SANITAIRES ET ENVIRONNEMENTALES

5.1 Classification - Milieu de travail

France : Arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété jusqu'à la directive européenne 2004/73/CE de la Commission du 16 janvier 2009 portant la 31^e adaptation au progrès technique de la directive 67/548/CEE.

Acide fluorhydrique (n° CAS 7664-39-3)

Classification : T+, R26/27/28 - C, R35

Indications de danger : T+, C

Phrases de risque : R 26/27/28 - R35

Conseils de prudence : S ½ - 7/9 - 26- 36/37/39 - 45

Europe : Règlement (CE) N° 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) n° 1907/2006.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Acide fluorhydrique (n° CAS 7664-39-3)

Classification :

- code(s) des classes et catégories de danger : Acute Tox. 2 - Acute Tox. 1 - Acute Tox. 2 - Skin Corr. 1A (Toxicité aiguë, catégorie 2 - Toxicité aiguë, catégorie 1, Corrosif pour la peau catégorie 1A)
- codes (s) des mentions de danger : H330, H310, H300, H314
- code(s) des pictogrammes : GHS06 - GHS05 - Dgr

5.2 Nomenclature Installations classées (IC)

France : Décret n° 53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

Rubriques : 1110 - 1111 - 1130 - 1131 - 1155

5.3 Valeurs utilisées en milieu de travail - France

Aide mémoire technique INRS ED 984 "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" (INRS, 2006a) et Note documentaire ND 2245-202-06 "Indices biologiques d'exposition" (INRS, 2008).

Air : VME : 1,5 mg/m³ ou 1,8 ppm

VLCT : 2,5 mg/m³ ou 3 ppm

- Indices biologiques d'exposition : non concerné.

5.4 Valeurs utilisées pour la population générale

5.4.1 Qualité des eaux de consommation

France : Décret n° 2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine à l'exclusion des eaux minérales naturelles (JORF, 2001).

Non concerné.

UE : Directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine (JOCE, 1998).

Non concerné.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

OMS : Directives de qualité pour l'eau de boisson (2008)

Valeur guide pour les fluorures de 1,5 mg/L.

5.4.2 Qualité de l'air

France :

- Décret n°2002-213 du 15 février 2002 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites (JORF, 2002).
- Non concerné.
- Décret n° 2003-1085 du 12 novembre 2003 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites (JORF, 2003).

Non concerné.

UE :

- Directive 1999/CE du Conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et la plomb dans l'air ambiant (JOCE, 1999).
- Non concerné.
- Directive 2000/69/CE du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant (JOCE, 2000).
- Non concerné.
- Directive 2002/3/CE du Conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant (JOCE, 2002).
- Non concerné.
- Directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant (JOCE, 2004).
- Non concerné.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

OMS : Directives de qualité pour l'air (2000)

Non concerné.

5.4.3 Valeurs moyennes dans les milieux biologiques

Milieux Biologiques	Valeurs de référence
Sang	Non déterminé
Urine	Non déterminé
Cheveux	Non déterminé
Placenta	Non déterminé

5.5 Concentrations sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC). Propositions de l'INERIS

Dans ce chapitre, il n'a été répertorié aucune donnée supplémentaire valide menant à des NOEC ou CL(E)₅₀ ayant des valeurs inférieures à celles rapportées dans les documents de référence utilisés (CE, 2001, Slooff *et al.*, 1988). De ce fait, les PNEC calculées ci-après sont conformes aux recommandations faites dans le document concernant l'évaluation des risques de l'acide fluorhydrique effectué par la Commission Européenne (CE, 2001). Le lecteur pourra donc se reporter à ce document pour l'obtention d'informations complémentaires.

5.5.1 Compartiment aquatique

Sur l'ensemble des résultats de toxicité répertoriés, les poissons et plus particulièrement les salmonidés sont les organismes les plus sensibles.

Le document CE (2001) détermine deux PNEC_{eau douce} en fonction de la dureté de l'eau. Pour cela, il utilise 3 données écotoxicologiques de références et applique un facteur de sécurité de 10. Il est retenu, pour les algues, la plus faible CL₅₀ de 43 mg/L obtenue sur *Scenedesmus sp.*, pour les crustacés une NOEC de 8,9 mg/L obtenue sur *Daphnia magna*, correspondant à la moyenne arithmétique des résultats de 2 essais et pour les poissons, la NOEC de 4 mg/L obtenue en eau très douce (12 mg/L CaCO₃) sur la truite arc-en-ciel (*Oncorhynchus mykiss*).

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Pour le calcul de la PNEC, il est proposé de retenir la NOEC *Daphnia magna* et la NOEC *Oncorhynchus mykiss* respectivement pour les eaux dures et les eaux douces.

De ce fait :

$$\text{PNEC}_{\text{eau douce}} = 0,4 \text{ mg/L}$$

$$\text{PNEC}_{\text{eau dure}} = 0,9 \text{ mg/L}$$

Par ailleurs, il est précisé que les concentrations naturelles en fluorure sont très variables en Europe. Dans les régions ayant une concentration naturellement élevée en fluorure, les PNEC calculées précédemment pourront être utilisées comme valeurs pouvant être additionnées au bruit de fond naturel (CE, 2001).

5.5.2 Compartiment sédimentaire

Les essais sur des organismes du sédiment sont trop peu nombreux pour dériver une PNEC à partir des essais écotoxicologiques. De plus, aucune proposition n'est faite par (CE, 2001).

5.5.3 Compartiment sol

A partir des données de toxicité chronique sur les invertébrés (*Porcellio scaber*, *Eisenia fetida*) et les activités microbiologiques du sol, le document CE (2001) détermine une PNEC_{sol} en appliquant un facteur de sécurité de 10 sur la plus faible NOEC de 106 mg/kg obtenue en utilisant l'inhibition la minéralisation du NO_3 comme critère de toxicité.

D'où :

$$\text{PNEC}_{\text{sol}} = 106/10 = 10,6 \text{ mg/kg sol soit environ } 11 \text{ mg/kg sol.}$$

$$\text{PNEC}_{\text{sol}} = 11 \text{ mg/kg sol}$$

Comme pour le milieu aquatique, les concentrations naturelles en fluorure étant bien supérieures à la PNEC_{sol} calculée, CE (2001) propose d'utiliser cette valeur comme une concentration maximale pouvant être ajoutée à la concentration naturelle.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

5.5.3 Compartiment terrestre

Les ruminants sont les vertébrés les plus sensibles au fluorure (CE, 2001). De plus, pour cet élément, il semble que les espèces sauvages soient plus sensibles que les espèces domestiques. Toutefois, aucune NOEC n'est disponible pour les espèces sauvages. Pour les animaux domestiques, la plus faible NOEC_{orale} rapportée par Slooff *et al.* (1988, cités par CE, 2001) est de 30 mg F/kg de matière sèche.

En accord avec le TGD, un facteur de sécurité de 30 peut être utilisé pour dériver une PNEC_{orale}.

D'où :

$$PNEC_{orale} = 30/30 \text{ soit } 1 \text{ mg/kg de nourriture sèche}$$

Toutefois, comme indiqué précédemment, il est à remarquer que cette PNEC peut sous-estimer les effets sur les espèces sauvages.

6. MÉTHODES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION DANS L'ENVIRONNEMENT

6.1 Familles de substances

6.2 Principes généraux

La forme gazeuse étant la seule recherchée, seules les méthodes de prélèvement et d'analyse de l'acide fluorhydrique dans l'air sont présentées ci-dessous.

6.2.1 Eau

Compartiment non pertinent pour la recherche d'HF.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

6.2.2 Air

Cas de l'hygiène professionnel

Prélèvement

- Prélèvement sur filtre

Le prélèvement d'acide fluorhydrique peut être effectué sur un filtre, en fibre de quartz ou en cellulose, imprégné de carbonate de sodium.

Dans le premier cas, il est préconisé de prélever à un débit de 1 ou 2 L/min pour, un volume échantillonné de 60 à 240 L, dans le cas d'une comparaison à la VME, ou un temps d'échantillonnage de 15 minutes maximum, dans le cas d'une comparaison à la VLE.

Pour les filtres en cellulose, les débits de prélèvements sont de 1 à 2 L/min. Les volumes de prélèvements préconisés varient de 1 à 800 L lors d'un dosage par chromatographie ionique.

- Prélèvement sur tube

Le prélèvement d'acide fluorhydrique peut être réalisé sur un tube garni de gel de silice lavé, précédé d'un filtre en fibres de verre. Les débits de prélèvements à utiliser vont de 0,2 à 0,5 L/min et les volumes d'échantillonnages doivent être compris entre 3 et 100 L pour un tube contenant deux plages de gel de silice de 400 et 200 mg.

- Prélèvement dans une cellule de détecteur infra rouge à transformée de Fourier (IRTF)

Le prélèvement s'effectue directement dans la cellule de détection d'un spectromètre infra rouge à transformée de Fourier.

Extraction

- Prélèvement sur filtre

Les filtres sont généralement désorbés dans de l'eau déionisée.

- Prélèvement par tube

L'acide fluorhydrique, adsorbé sur le filtre et sur le gel de silice, sont désorbés à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate et bicarbonate de sodium (1,8 mM Na_2CO_3 / 1,7 mM NaHCO_3).

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Dosage

- Prélèvement sur filtre

Les ions fluorures extraits du support de prélèvements peuvent être analysés par chromatographie ionique avec ou sans membrane de suppression, couplée à un détecteur conductimétrique ou par électrophorèse capillaire.

- Prélèvement par tube

Les ions fluorure extraits du support de prélèvements sont analysés par chromatographie ionique couplée à un détecteur conductimétrique.

Cas de l'air à l'émission

Prélèvement

La fraction gazeuse et la fraction particulaire sont prélevées en même temps. La fraction gazeuse est piégée par absorption dans une solution de soude de titre supérieur ou égal à 0,1 N. La fraction particulaire est piégée sur un filtre en PTFE ou en quartz.

Extraction

Les absorbeurs sont analysés en direct sans préparation préalable.

Les filtres sont extraits au carbonate de sodium. En présence d'agents séquestrants, la solution obtenue est filtrée sur une membrane en PVC sur laquelle est ensuite réalisée une fusion alcaline.

Dosage

3 techniques analytiques peuvent être utilisées :

- la ionométrie, méthode d'analyse par électrochimie,
- la spectrophotométrie, après réaction avec le réactif lanthane - alizarine - complexone et absorption à 620 nm,
- la chromatographie ionique avec détection conductimétrique.

6.2.3 Sols

Compartiment non pertinent pour la recherche de HF.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

6.2.4 Autres compartiments

Compartiment non pertinent pour la recherche d'HF.

6.3 Principales méthodes

6.3.1 Présentation des méthodes

A. NIOSH 7903 (1994) - Inorganic, Acids

Domaine d'application

La méthode peut s'appliquer pour une concentration en acide fluorhydrique comprise entre 0,01 et 5 mg/m³ pour 50 L d'air prélevé.

Principe

La méthode propose une méthode manuelle de mesurage de la concentration en composés fluorés, exprimés en acide fluorhydrique prélevé sur tubes de silice désorbés en milieu carbonate / hydrogénocarbonate. L'analyse est effectuée en chromatographie ionique.

Interférences

Les ions acétates, formates et propionates sont des interférents potentiels des ions fluorures dans le cas de l'analyse par chromatographie ionique.

B. NF X 43 - 304 (Emissions de sources fixes - Mesurages de la concentration en composés fluorés, exprimés en HF).

Domaine d'application

La limite de détection de la méthode est estimée à 0,1 mg/m³. La méthode peut s'appliquer à des effluents gazeux plus ou moins chargés en poussières et dont la concentration en acide fluorhydrique peut varier entre 0,1 et 600 mg/m³.

Principe

La méthode propose une méthode manuelle de mesurage de la concentration en composés fluorés, exprimés en acide fluorhydrique gazeux, prélevé en barboteur, ou particulaire prélevé sur filtre, présent dans les conduits de sources fixes. Trois techniques d'analyse sont proposées : ionométrie, spectrophotométrie et chromatographie ionique.

Interférences

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Les interférents, matriciels le plus souvent, seront différents selon la technique d'analyse utilisée.

6.3.2 Autres méthodes

non applicable

6.3.3 Tableau de synthèse

	Air	Eaux	Sols	Autres compartiments
Prélèvement et pré-traitement	A, B	-	-	-
Extraction	A, B	-	-	-
Dosage	A, B	-	-	-

7. BIBLIOGRAPHIE

Ali G. (2004) - Fluoride and aluminium tolerance in planktonic microalgae. *Fluoride*, **37**, 2, 88-95.

Andersen A., Dahlberg B.E., Magnus K. and Wannag E. (1982) - Risk of cancer in the Norwegian aluminium industry. *Int J Cancer*, **29**, 295-298.

Anderson B.G. (1946) - The Toxicity thresholds of various sodium salts determined by the use of *Daphnia magna*. *Sewage Works J*, **18**, 1, 82-87.

Antia N.J. and Klut M.E. (1981) - Fluoride addition effects on euryhaline phytoplankter growth in nutrient-enriched seawater at an estuarine level of salinity. *Botanica Marina*, **24**, 147-152.

ATSDR (2003) - Toxicological profiles for Fluorides, Hydrogen Fluoride and fluorine. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

ATSDR (2003) - Minimal Risk Levels (MRLs) for hydrogen fluoride. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Baud C.A., Lagier R., Boivin G. and Boillat.M.A. (1978) - Value of the bone biopsy in the diagnosis of industrial fluorosis. *Virchows Arch [Pathol Anat]*, **380**, 4, 283-297.

Beyer W.N., Fleming W.J. and Swineford D. (1987) - Changes in litter near an aluminum reduction plant. *J Environ Qual*, **16**, 3, 246-250.

Boivin G., Chapuy M.C., Baud C.A., and Meunier P.J. (1988) - Fluoride content in human iliac bone: Results in controls, patients with fluorosis, and osteoporotic patients treated with fluoride. *J Bone Miner Res*, **3**, 5, 497-502.

Breimer R.F., Vogel J. and Ottow J.C.G. (1989) - Fluorine contamination of soils and earthworms (*Lumbricus spp.*) near a site of long-term industrial emission in southern Germany. *Biol Fertil Soils*, **7**, 4, 297-302.

Bringmann G. and Kühn R. (1959) - Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen. *Gesundheits-Ingenieur*, **80**, 115-120.

Bringmann G. and Kühn R. (1977) - Grenzwerte der Schadwirkung wassergefährdender Stoffe gegen Bakterien (*Pseudomonas putida*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest. *Wasser Abwasser-Forsch*, **10**, 3/4, 87-98.

Bringmann G. and Kühn R. (1981) - Vergleich der Wirkung von Schadstoffen auf Flagellate sowie Ciliate bzw auf holozoische Bakterienfressende sowie saprozoische Protozoen. *Gwf-wasser/abwasser, Forch* **122**, 308-313.

Browne T.D. (1974) - The treatment of hydrofluoric acid burns. *J Soc Occup Med*, **24**, 80-89.

Buckingham F.M. (1988) - Surgery: A radical approach to severe hydrofluoric acid burns: a case report. *J Occup Med*, **30**, 873-874.

Budavari S. (2001) - The Merk index - An encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals. Whitehouse Station, Inc., 4206-8699.

Burke W.J., Hoegg U.R. and Phillips R.E. (1973) - Systematic fluoride poisoning resulting from a fluoride skin burn. *J Occup Med*, **15**, 39-41.

Camargo J.L. (1991a) - Ecotoxicological analysis of the influence of an industrial effluent on fish populations in a regulated stream. *Aqua Fish Manag*, **22**, 4, 509-518.

Camargo J.L. (1991b) - Ecotoxicological study of the influence of an industrial effluent on a net-spinning caddisfly assemblage in a regulated river. *Water, Air, Soil Pollut*, **60**, 3-4, 263-277.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Camargo J.L. (2003) - Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere*, 50, 3, 251-264.

Camargo J.L. and Tarazona J.V. (1990) - Acute toxicity to freshwater benthic macroinvertebrates of fluoride ion (F⁻) in soft water *Bull Environ Contam Toxicol*, 45, 6, 883-887.

Camargo J.L. and Tarazona J.V. (1991) - Short-term toxicity of fluoride ion (F⁻) in soft water to rainbow trout and brown trout. *Chemosphere*, 22, 5-6, 605-611.

Camargo J.L., Ward J.V. and Martin K.L. (1992) - The relative sensitivity of competing hydropsychid species to fluoride toxicity in the Cache la Poudre River (Colorado). *Arch Environ Contam Toxicol* 22, 1, 107-113.

Carpenter R. (1969) - Factors controlling the marine geochemistry of fluorine. *Geochim Cosmochim Acta* 33, 1153-1167.

CE (2001) - European union risk assessment report, Hydrogen Fluoride, Volume 8. European Commission - Joint Research Centre. Luxembourg.

CE (2003) - Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on risk assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on risk assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council the placing of biocidal products on the market. Luxembourg. CR-48-96-001-EN-C, CR-48-96-002-EN-C, CR-48-96-003-EN-C, CR-48-96-004-EN-C.

Chaisemartin C. (1985) - Aspect des phénomènes de bioaccumulation et de transfert des fluorures dans les milieux dulçaquicoles perturbés. *Rev Fr Sci Eau*, 4, 1, 17-33.

Chan K.M., Svancarek W.P. and Creer M. (1987) - Fatality due to acute hydrofluoric acid exposure. *J Toxicol Clin Toxicol*, 25, 4, 333-339.

Chang-Yeung M., Wong R., MacLean L., Tan F., Schultzer M., Enarson D., Martin A., Dennis R. and Grzybowski S. (1983a) - Epidemiologic health study of workers in an aluminium smelters in British Columbia, effects on the respiratory systems. *Am Rev Respir Dis*, 127, 465-469.

Chan-Yeung M., Wong R., Tan F., Enarson D., Schulzer M., Ostrow D., Knickerboker J., Subbarao K. and Grzybowski S. (1983b) - Epidemiologic health study of workers in an aluminium smelter in Kitimat, British Colombia: II. Effects on musculoskeletal and other systems. *Arch Environ Health*, 38, 34-40.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Chela A., Reig R., Sanz P., Huguet E. and Corbella J. (1989) - Death due to hydrofluoric acid. *Am J Forensic Med Pathol*, **10**, 1, 47-48. *Inst Forensic Med, School Med, University of Barcelona, Spain.*

Choubisa S.L., Choubisa D.K., Joshi S.C. and Choubisa L. (1997) - Fluorosis in some tribal villages of Dungapur district of Rajasthan, India. *Fluoride*, **30**, 223-228.

CITEPA (2007) - Emissions dans l'air - Données annuelles nationales - GES, Hexafluorure de soufre - SF6. Centre Inter professionnel Technique de la Pollution Atmosphérique, Paris. http://www.citepa.org/emissions/nationale/Ges/ges_sf6.htm

Collings G.H., Fleming R.B.L. and May R. (1951) - Absorption and excretion of inhaled fluorides. *AMA Arch Ind Hyg Occup Med*, **4**, 585-590.

Collings G.H., Fleming R.B.L., May R. and Bianconi W.O. (1952) - Absorption and excretion of inhaled fluorides: further observations. *Ind Hyg Occup Med*, **6**, 368-373.

Collins T.F.X., Sprando R.L., Black T.N., Shackelford M.E., Bryant M.A., Olejnik N., Ames M.J., Rorie J.I. and Ruggles D.I. (2001a) - Multigenerational evaluation of sodium fluoride in rats. *Food Chem Toxicol*, **39**, 6, 601-613.

Collins T.F.X., Sprando R.L., Black T.N., Shackelford M.E., Olejnik N., Ames M.J., Rorie J.I. and Ruggles D.I. (2001b) - Developmental toxicity of sodium fluoride measured during multiple generations. *Food Chem Toxicol*, **39**, 8, 867-876.

Collins T.F.X., Sprando R.L., Shackelford M.E., Black T.N., Ames M.J., Welsh J.J., Balmer M.F., Olejnik N. and Ruggles D.I. (1995) - Developmental toxicity of sodium fluoride in rats. *Food Chem Toxicol*, **33**, 11, 951-960.

Connell A.D. and Airey D.D. (1982) - The chronic effects of fluoride on the estuarine amphipods *Grandidierella lutosa* and *G. lignorum*. *Water Res*, **16**, 8, 1313-1317.

Cowgill U.M. (1976) - The chemical composition of two species of *Daphnia*, their algal food and their environment. *Sci Total Environ*, **6**, 79-102.

Czerwinski E., Nowak J., Dabrowksa D. *et al.* (1988) - Bone and joint pathology in fluoride-exposed Workers. *Arch Environ Health*, **43**, 340-343.

Dalbey W. (1996) - Evaluation of the toxicity of hydrogen fluoride at short exposure times. Petroleum environmental Research Forum Project 92-09, performed at stonybrook laboratories. Pennington.

Dalbey W., Dunn B., Bannister R., Daughtrey W., Kirwin C., Reitman F., Steiner A. and Bruce J. (1998a) - Acute effects of 10-minute exposure to hydrogen fluoride in rats and derivation of a short-term exposure limit for humans. *Regul Toxicol*

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Pharmacol, 27, 3, 207-216. Mobil Business Resources Corporation, Paulsboro, New Jersey 08066, USA.

Dalbey W., Dunn B., Bannister R., Daughtrey W., Kirwin C., Reitman F., Wells M. and Bruce J. (1998b) - Short-term exposures of rats to airborne hydrogen fluoride. *J Toxicol Environ Health A*, 55, 4, 241-275.

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

Dale R.H. (1951) - Treatment of hydrofluoric acid burns. *Br Med J*, 1, 728-732.

Dave G. (1984) - Effects of fluoride on growth, reproduction and survival in *Daphnia magna*. *Comp Biochem Physiol, C, Comp Pharmacol Toxicol*, 78, 2, 425-431.

Dean H. (1942) The investigation of physiological effects by the epidemiological method. vol, In: *Fluoride and dental Health*, F. R. Moulton Eds, 23.

Derryberry O.M., Bartholomew M.D. and Fleming R.B.L. (1963) - Fluoride exposure and worker health. *Arch Environ Health*, 6, 65-73.

deVilliers A.J. and Windish J.P. (1964) - Lung cancer in a fluorspar mining community: I. Radiation, dust and mortality experience. *Br J Ind Med*, 21, 94-109.

Dibbell D.G., Iverson R.E., Jones W., Laub D.H. and Madison M.S. (1970) (Hydrofluoric acid burns of the hand) - *J Bone Joint Surg*, 52, 931-936.

Ellis M.M., Westfall B.A. and Ellis M.D. (1948) - Determination of water quality. Fish and Wild life Service, Department of Interior, USA.

and congenital malformations: no association. *J Am Dent Assoc*, 93, 981-984.

Ericsson Y. (1958) - The state of fluorine in milk and its absorption and retention when administered in milk. *Acta Odontol Scand*, 16, 51-77.

Fieser A.H. (1985) - Toxicity of fluorides to aquatic organisms: Modeling for water hardness and temperature. University of Pittsburgh (USA).

Fieser A.H., Sykora J.L., Kostalos M.S., Wu Y.C. and Weyel D.W. (1986) - Effect of fluoride on survival and reproduction of *Daphnia magna*. *J Water Pollut Control Fed*, 58, 1, 82-86.

Flaten T.P. (1991) - A nation wide survey of the chemical composition of drinking water in Norway. *Sci Total Environ*, 102, 35-73.

Gibbs G.W. and Horowitz I. (1979) - Lung cancer mortality in aluminium reduction plant workers. *J Occup Med*, 21, 5, 347-353.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Gikunju J.K. (1992) - Fluoride concentration in Tilapia fish (*Oreochromis leucostictus*) from Lake Naivasha, Kenya. *Fluoride*, **25**, 1, 37-43.

Grandjean P., Juel K. and Jensen O.M. (1985) - Mortality and cancer morbidity after heavy occupational fluoride exposure. *Am J Epidemiol*, **121**, 57-64.

Grandjean P., Olsen J.H., Jensen O.M. and Juel K. (1992) - Cancer incidence and mortality on workers exposed to fluoride. *J Natl Cancer Inst*, **84**, 24, 1903-1909.

Greendyke M.D. and Hodge P.D. (1964) - Accidental death due to hydrofluoric acid. *J Forensic Sci*, **9**, 3, 383-390.

Groth III E. (1975) - An evaluation of the potential for ecological damage by chronic low-level environmental pollution by fluoride. *Fluoride*, **8**, 4, 224-240.

Guna Sherlin D.M. and Verna R.J. (2001) - Vitamin D ameliorates fluoride-induced embryotoxicity in pregnant rats. *Neurotoxicol Teratol*, **23**, 197-201.

Haskell L. (1988) - Tests results of acute inhalation studies with anhydrous hydrogen fluoride with cover letter dated 03/16/88. EPA/OTS. Newark, DE. FYI-OTS-0388-0607.

Heitmuller P.T., Hollister T.A. and Parrish P.R. (1981) - Acute toxicity of 54 industrial chemicals to sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*). *Bull Environ Contam Toxicol*, **27**, 1, 596-604.

Hekman W.E., Budd K., Palmer G.R. and Duncan Macarthur J. (1984) - Responses of certain freshwater planktonic algae to fluoride. *J Phycol*, **20**, 2, 243-249.

Hemens J. and Warwick R.J. (1972) - The effects of fluoride on estuarine organisms. *Water Res*, **6**, 1301-1308.

Hemens J., Warwick R.J. and Oliff W.D. (1975) - Effect of extended exposure to low fluoride concentration on estuarine fish and crustacea. *Progr Water Technol*, **7**, 579-585.

Himes J.E. (1989) - Occupational medicine in Oklahoma: hydrofluoric acid dangers. *J Okla State Med Assoc*, **82**, 567-569.

Herbert D.W.M. and Shurben D.S. (1964) - The toxicity of fluoride to rainbow trout. *Water Waste Treat*, **10**, 141-142.

Hodge H.C. (1950) - The concentration of fluorides in drinking water to give the point of minimum caries with maximum safety. *J Am Dent Assoc*, **40**, 436.

Hodge H.C. and Smith F.A. (1977) - Occupational fluoride exposure. *J Occup Med*, **19**, 12-39.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

HSDB (2005) - Hydrofluoric Acid. Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

INERIS (2003) - Seuil de toxicité aiguë : Acide fluorhydrique (HF). <http://www.ineris.fr>

INERIS (2006) - Inventaire exceptionnel 2005. Etat des lieux de la contamination des milieux aquatiques par les substances dangereuses. INERIS - DRC - 06 - 66026 - CHEN - BLe - 06.0087. [Http://www.ineris.fr](http://www.ineris.fr)

INRS (2006a) - Fiche toxicologique n° 6 - Fluorures d'hydrogène et solutions aqueuses. Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs..>

INRS (2006b) - Note documentaire n° 2245-202-06 - Indices biologiques d'exposition. Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs.fr>

INRS (2006c) - Aide mémoire technique n°984 - Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France. Institut National de Recherche et de Sécurité. <http://www.inrs.fr>

IUCLID (2000) - Datasets, hydrogen fluoride, European chemical Substances Information System. <http://ecb.jrc.it/esis/>

Janssen P.J., Janus J.A. and Knaap A.G. (1989) - Integrated criteria document fluorides: effects, (appendix). RIVM. Bilthoven, the Netherlands.

JOCE (1998) - Directive 98/83/CE du conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. *Journal Officiel de la Communauté Européenne*. Bruxelles, Luxembourg.

JOCE (1999) - Directive 1999/30/CE du conseil du 22 avril 1999 relative à la fixation de valeur limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote, les particules de plomb dans l'air ambiant. *Journal Officiel de la Communauté Européenne*. Bruxelles, Luxembourg.

JOCE (2000) - Directive 2000/69/CE du parlement européen et du conseil du 16 novembre 2000 concernant les valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant. *Journal Officiel de la Communauté Européenne*. Bruxelles, Luxembourg.

JOCE (2002) - Directive 2002/3/CE du parlement européen et du conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant. *Journal Officiel de la Communauté Européenne*. Bruxelles, Luxembourg.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

JOCE (2004) - Directive 2004/107/CE du Conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le mercure, le nickel et les hydrocarbures aromatiques dans l'air ambiant. *Journal Officiel de la Communauté Européenne*. Bruxelles, Luxembourg.

JOCE (2005) - Directive 2004/107/CE du parlement européen et du conseil du 15 décembre 2004 concernant l'arsenic, le cadmium, le nickel et les hydrocarbures polycycliques aromatiques dans l'air ambiant. *Journal Officiel de la Communauté Européenne*. Bruxelles, Luxembourg.

Jolly S.S., Singh B.M., Mathur O.C. and Malhotra K.C. (1968) - Epidemiological, clinical and biochemical study of endemic dental and skeletal fluorosis in Penjab. *Br Med J*, 4, 427-429.

Jones A.T. (1939) - The treatment of hydrofluoric acid burns. *J Ind Hyg Toxicol*, 21, 205-212.

JORF (2001) - Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles. *Journal Officiel de la République Française*.

JORF (2002) - Décret n°2002-213 du 15 février 2002 portant transposition de la directive 1999/30/CE du conseil du 22 avril 1999 et 2000/69/CE du parlement européen et du conseil du 16 novembre 2000 et modifiant le décret n°98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de la qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. *Journal Officiel de la République Française*.

JORF (2003) - Décret n°2003-1085 du 12 novembre 2003 portant transposition de la directive 2002/3/CE du conseil du 12 février 2002 et modifiant le décret n°98-360 du 6 mai 1998 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de la qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites. *Journal Officiel de la République Française*.

Juhnke I. and Lüdemann D. (1978) - Ergebnisse der Untersuchung von 200 chemischen Verbindungen auf akute Fischtoxizität mit dem Goldorfentest. *Z Wasser-Abwasser-Forsch*, 11, 5, 161-164.

Julshamn K., Malde M.K., Bjorvatn K. and Krogedal P. (2004) - Fluoride retention of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fed krill meal. *Aquac Nutr*, 10, 1, 9-13.

Kaltreider N.L., Elder M.J., Cralley L.V. and Colwell M.O. (1972) - Health survey of aluminium workers with special reference to fluoride exposure. *J Occup Med*, 14, 531-541.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Kaplan H.M., Yee N. and Glaczenski S. (1964) - Toxicity of fluorides for frogs. *Lab Anim Care*, **14**, 185-189.

Kawahara H. and Kawahara K. (1971) - Preliminary report on the influence of NaF solution upon the early development of toad-embryos. *Fluoride*, **4**, 4, 167-171.

Kirk-Othmer (2004) - Encyclopedia of Chemical Technology. New-York, John Wiley and Sons. 5th, vol 1-21, pp. 513-528.

Klauder J.V., Shelnski L. and Gabriel K. (1955) - Industrial uses of compounds of fluorine and oxalic acid. *AMA Arch Ind Health*, **12**, 412-419.

Kleinfeld M. (1965) - Acute pulmonary edema of chemical origin. *Arch Environ Health*, **10**, 942-946.

Kono K., Yoshida Y., Watanabe M., Watanabe H., Inoue S., Murao M. and Doi K. (1990) - Elemental analysis of hair among hydrofluoric acid exposed workers. *Int Arch Occup Environ Health*, **62**, 85-88.

Kono K., Yoshida Y., Yamagata H., Watanabe M., Shibuya Y. and Doi K. (1987) - Urinary fluoride monitoring of industrial hydrofluoric acid exposure. *Environ Res*, **42**, 2, 415-420.

Kühn R., Pattard M., Pernak K.D. and Winter A. (1988) - Schadstoffwirkungen von Umweltchemikalien im Daphnien-Reproduktions-Test als Grundlage für die Bewertung der Umweltgefährlichkeit in Aquatischen Systemen. *Forschungsbericht 10603052*, 332.

Largent E.J. (1960) - The metabolism of fluorides in man. *AMA Archives of Industrial Health*, **21**, 318-323.

Largent E.J. (1961) - Fluorosis: the health aspects of fluorine compounds, Press, Colombus, pp. 34-39, 43-48.

Leblanc G.A. (1984) - Interspecies relationships in acute toxicity of chemicals to aquatic organisms. *Environ Toxicol Chem*, **3**, 1, 47-60.

Lee D.C., Wiley J.F. and Snyder J.W. (1993) - Treatment of inhalation exposure to hydrofluoric acid with nebulized calcium gluconate. *J Occup Med*, **35**, 470.

Lim J.K., Renaldo G.J. and Chapman P. (1978) - LD₅₀ of stannous fluoride, sodium fluoride and sodium mono-fluoro-phosphate in the mouse compared to the rat. *Caries Res*, **12**, 177-179.

Liu Y. (1995) - Human exposure of fluoride. An international study within WHO/UNEP human exposure assessment location (HEAL) programme. Chinese academy of

ACIDE FLUORHYDRIQUE

preventive medicine, Institute of Environmental Health Monitoring, Technical cooperation centre of fluoride/HEAL programme. Beijing, China.

Loriot J., Penneau D., Bailly C., Lahitete F., Domont A. and Proteau J. (1981) - A propos de la pathologie professionnelle liée à l'acide fluorhydrique. *Arch Mal Prof*, **42**, 126-128.

Lund K., Refsnes M., Sostrand P., Schwarze P., Boe J. and Kongerud J. (1995) - Inflammatory cells increase in bronchoalveolar lavage fluid

Lund K., Ekstrand J., Boe J., Sostrand P. and Kongerud J. (1997) - Exposure to hydrogen fluoride: an experimental study in humans of concentrations of fluoride in plasma, symptoms and lung function. *Occup Environ Med*, **54**, 32-37.

Lund K., Refsnes M., Sandstrom T., Sostrand P., Schwarze P., Boe J. and Kongerud J. (1999) - Increased CD3 positive cells in bronchoalveolar lavage fluid after hydrogen fluoride inhalation. *Scand J Work Environ Health*, **25**, 4, 326-334. *Department of Thoracic Medicine, The National Hospital, University of Oslo, Norway.*

following hydrogen fluoride exposure. *Am J Respir Crit Care Med*, **151**, A259.

Lund K., Refsnes M., Ramis I., Dunster C., Boer J., Scharze P.E., Skovlund E., Kelly F.J. and Kongerud J. (2002) - Human exposure to hydrogen fluoride induces acute neutrophilic eicosanoid, and antioxidant changes in nasal lavage fluid. *Inhal Toxicol*, **14**, 119-132.

MacEwen J.D. and Vernet E.H. (1974) - Toxic hazards research unit annual technical report. Aerospace Medical Research Laboratory, Wright Patterson Air Force Base.

Machle W. and Evans E.E. (1940) - Exposure to fluorine in industry. *J Ind Hyg Toxicol*, **22**, 213-217.

Machle W. and Kitzmiller K. (1935) - The effects of the inhalation of hydrogen fluoride. II. The response following exposure to low concentrations. *J Ind Hyg*, **17**, 223-229.

Machle W. and Scott E.W. (1935) - The effects of the inhalation of hydrogen fluoride: III. Fluorine storage following exposure to sub-lethal concentrations. *J Ind Hyg*, **17**, 230-240.

Machle W., Thamann F., Kitzmiller K. and Cholak J. (1934) - The effects of the inhalation of hydrogen fluoride. I. The response following exposure to high concentrations. *J Indust Hyg*, **16**, 129-145.

Manoguerra A.S. and Neuman T.S. (1986) - Fatal poisoning from acute hydrofluoric acid ingestion. *Am J Emerg Med*, **4**, 362-363.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Martin J.L., Martoja M., Truchet M. and Martoja R. (1985) - Effets de composés fluorés (NaF, CaF₂ et phosphogypse) sur un gastéropode et un bivalve marins. *Acta Oceanol*, **8**, 4, 461-469.

Mayer T.G. and Gross P.L. (1985) - Fatal systemic fluorosis due to hydrofluoric acid burns. *Ann Emerg Med*, **14**, 149-153.

McCann H.G. and Bullock F.A. (1957) - The effects of fluoride ingestion on the composition and solubility of mineralized tissues of the rat. *J Dent Res*, **36**, 391-398.

McClurg T.P. (1984) - Effects of fluoride, cadmium and mercury on the estuarine prawn, *Penaeus indicus*. *Water SA*, **10**, 1, 40-45.

McIvor M. (1990) - Acute fluoride toxicity: pathophysiology and management. *Drug Saf*, **5**, 79-85.

Menchel S.M. and Dunn W.A. (1984) - Hydrofluoric acid poisoning. *Am J Forensic Med Pathol*, **5**, 245-248.

Merck (2006) - The Merck Index An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals Rahway, N.J., USA, Merck and Co., Inc. 14th, p 830.

Metcalf-Smith J.L., Holtze K.E., Sirota G.R., Reid J.J. and de Solla S.R. (2003) - Toxicity of aqueous and sediment-associated fluoride to freshwater organisms. *Environ Toxicol Chem*, **22**, 1, 161-166.

Milham S. (1979) - Mortality in aluminium reduction plant workers. *J Occup Med*, **21**, 7, 475-480.

Milhaud G., El Bahri L. and Dridi A. (1981) - The effects of fluoride on fish in Gabes Gulf. *Fluoride*, **14**, 4, 161-168.

Moren M., Malde M.K., Olsen R.E., Hemre G.I., Dahl L., Karlsen O. and Julshamn K. (2007) - Fluorine accumulation in Atlantic salmon (*Salmo salar*), Atlantic cod (*Gadus morhua*), rainbow trout (*Onchorhynchus mykiss*) and Atlantic halibut (*Hippoglossus hippoglossus*) fed diets with krill or amphipod meals and fish meal based diets with sodium fluoride (NaF) inclusion. *Aquaculture*, **269**, 1-4, 525-531.

Morris J.B. and Smith F.A. (1982) - Regional deposition and absorption of inhaled hydrogen fluoride in the rat. *Toxicol Appl Pharmacol*, **62**, 81-89.

Morris J.B. and Smith F.A. (1983) - Identification of two forms of fluorine in tissues of rats inhaling hydrogen fluoride. *Toxicol Appl Pharmacol*, **71**, 383-390.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Mullet T., Zoeller T., Bingham H., Pepine C., Prida X., Castenholz R. and Kirby R. (1987) - Fatal hydrofluoric acid cutaneous exposure with refractory ventricular fibrillation. *J Burn Care Rehabil*, **8**, 216-219.

NAS (1971) - Biologic effects of atmospheric pollutants: Fluorides. National Academy of Sciences, National Research Council, Committee on Biologic Effects of Atmospheric pollutants., 239. Washington, DC.

Needleman H.L., Fueschel S.M. and Rothman K.J. (1974) - Fluoridation and the occurrence of Down's syndrome. *N Engl J Med*, **291**, 821-823.

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

Neuman W.I., Neuman M.W., Mair E.K., O'Leary J. and Smith F.A. (1950) - The surface chemistry of bone: II. Fluoride deposition. *J Biol Chem*, **187**, 655-661.

NRC (1993) - Health effects of ingested fluoride. Washington, D.C., National Academy Press.

NTP (1990) - Technical report 393. Toxicology and carcinogenesis studies of sodium fluoride (CAS No. 7681-49-4) in F344/N Rats and B6C3F1 Mice (Drinking Water Studies) <http://ntp.niehs.nih.gov/?objectid=0709411C-E355-A12E-DBB6666806CB8DB2>

OEHHA (1999) - REL hydrogen fluoride for acute exposure. Office of Environmental Health Hazard Assessment. http://www.oehha.ca.gov/air/acute_rels/allAcRELS.html.

OEHHA (2003) - REL fluorides including hydrogen fluoride. Office of Environmental Health Hazard Assessment. http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/.

Oliveira L., Antia N.J. and Bisalputra T. (1978) - Culture studies on the effects from fluoride pollution on the growth of marine phytoplankters. *J Fish Res Board Can*, **35**, 1500-1504.

OMS (2000) - Air Quality Guidelines for Europe. Copenhagen. 2nd.

OMS (2008) - Guidelines for drinking-water quality. Third edition incorporating the first and the second addenda. Volume 1 : recommendations. Geneva. 3rd.

OMS IPCS (2002) - Environmental health criteria: 227 - Fluorides. World Health Organisation, International Program on Chemical Safety (IPCS). Geneva. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Pankhurst N.W., Boyden C.R. and Wilson J.B. (1980) - The effect of a fluoride effluent on marine organisms. *Environ Pollut*, **23**, 299-312.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Pillai K.S. and Mane U.H. (1985) - Effect of fluoride effluent on fry of *Catla catla* (Hamilton). *Fluoride*, **18**, 104-110.

Pimentel R. and Bulkley R.V. (1983) - Influence of water hardness on fluoride toxicity to rainbow trout. *Environ Toxicol Chem*, **2**, 4, 381-386.

Placke M. and Griffin S. (1991) - Subchronic inhalation exposure study of hydrogen fluoride in rats. MA-295C-85-10.

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

RIVM (1999) - Hydrogen Fluoride. European Chemical Bureau. P. 163 cité par le bureau de la Communauté Européenne. http://ecb.jrc.it/documents/Existing-Chemicals/RISK_ASSESSMENT/DRAFT/R002_9912_env_hh.pdf

Rockette H.E. and Arena V.C. (1983) - Mortality studies of aluminium reduction plant workers: potroom and carbon department. *J Occup Med*, **25**, 7, 549-557.

Rogers J.E. and Li S.W. (1985) - Effect of metals and other inorganic ions on soil microbial activity: soil dehydrogenase assay as a simple toxicity test. *Bull Environ Contam Toxicol*, **34**, 6, 858-865.

Rosenholtz M.J., Carson T.R., Weeks M.H., Wilinski F., Ford D.F. and Oberst F.W. (1963) - A toxicopathologic study in animals after brief single exposures to hydrogen fluoride. *Am Ind Hyg Assoc J*, **24**, 253-261.

Rye W.A. (1961) Fluorides and phosphates - clinical observations of employees in phosphate operation. *In: Int Congr Occup Health*, July 25-29, 1960, Eds, 361-364. Cincinnati, Ohio.

Schiffel H.H. and Binswanger U. (1982) - Renal handling of fluoride in healthy man. *Renal Physiol*, **5**, 192-196.

Schorsch F. (1996) - Etude de la toxicité de l'acide fluorhydrique administré par inhalation chez le rat. Détermination d'une relation entre la concentration, le temps et la mortalité. INERIS. Etude LETE 94632.

Shaikh Y.A. and Hiradhar P.K. (1986) - Effect of fluoride on some hematological parameters of an estuarine mudskipper, *Boleophthalmus dussumieri*. *Fluoride*, **19**, 2, 58-60.

Shirke P.A. and Chandra P. (1991) - Fluoride uptake by duckweed *Spirodela polyrrhiza*. *Fluoride*, **24**, 109-112.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Sigler W.F. and Neuhold J.M. (1972) - Fluoride intoxication in fish: a review. *J Wildl Dis*, **8**, 3, 252-254.

Skare J.A., Schrotel K.R. and Nixon G.A. (1986) - Lack of DNA-strand breaks in rat testicular cells after in vivo treatment with sodium fluoride. *Mutat Res*, **170**, 85-92.

Slooff W., Eerens H.C., Janus J.A. and Ros J.P.M. (1988) - Basisdocument Fluoriden. RIVM. the Netherlands.

Smith L.R., Holsen T.M., Ibay N.C., Block R.M. and De Leon A.B. (1985) - Studies on the acute toxicity of fluoride ion to stickleback, fathead minnow, and rainbow trout. *Chemosphere*, **14**, 9, 1383-1389.

Sprando R.L., Collins T.F.X., Black T.N., Rorie J.I., Ames M.J. and O'Donnell M. (1997) - Testing the potential of sodium fluoride to affect spermatogenesis in the rat. *Food Chem Toxicol*, **35**, 9, 881-890.

Sprando R.L., Collins T.F.X., Olejnik N. and Rorie J.I. (1998) - Testing the potential of sodium fluoride to affect spermatogenesis: a morphometric study. *Food Chem Toxicol*, **36**, 12, 1117-1124.

SRC (2008) - Syracuse Corporation Research - Data from SCR Physprop Database. <http://esc.syrres.com/interkow/webprop.exe>

Stavert D.M., Archuleta D.C., Behr M.J. and Lehnert B.E. (1991) - Relative acute toxicities of hydrogen fluoride, hydrogen chloride, and hydrogen bromide in nose- and pseudo-mouth-breathing rats. *Fundam Appl Toxicol*, **16**, 4, 636-655.

Stewart J.E. and Cornick J.W. (1964) - Lobster (*Homarus americanus*) tolerance for tris buffer, sodium fluoride, and sea-water extracts of various woods. *J Fish Res Board Can*, **21**, 1549-1551.

Stokinger H.E. (1949) Toxicity following inhalation of fluorine and hydrogen fluoride. vol. In: *Pharmacol Toxicol Uranium Comp*, C. Voeglin and H. C. Hodge Eds, 1021-1057. New York (NY).

Tiews K., Manthey M. and Koops H. (1982) - The carry-over of fluoride from krill meal pellets into rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Archiv fur Fischereiwissenschaft*, **32**, 39-42.

Trautner K. and Einwag J. (1987) - Factors influencing the bioavailability of fluoride from calcium-rich, health food products and CaF₂ in man. *Arch Oral Biol*, **32**, 6, 401-406.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Ullmann (1996) - Hydrofluoric Acid. Encyclopedia of Industrial Chemistry VCH. 5th, vol A11, pp. 308-316.

US DHHS (1991) - Review of fluorides: Benefits and Risks. Report of the Ad Hoc Committee on Fluorides of the Committee to coordinate Environmental Health and Related Programms. U.S. Department of Health and Human Services, Washington, DC.

US EPA (IRIS) (1989) - Fluorine (soluble fluoride) (CASRN 7782-41-4) - Reference Dose for Chronic Oral Exposure (RfD). U.S. Environmental Protection Agency - Integrated Risk Information System. <http://www.epa.gov/ngispgm3/iris/>.

Valentine R. (1990) - Acute inhalation toxicity of hydrogen fluoride in rats (final report) with attachments and cover letter dated 082390. EPA/OTS; Doc#FYI-OTS-0890-0607.

Van Wensem J. and Adema T. (1991) - Effects of fluoride on soil fauna mediated litter decomposition. *Environ Pollut*, **72**, 3, 239-251.

Vogel J. and Ottow J.C.G. (1992) - Einfluss unterschiedlicher Fluoride in sublethalen Konzentration auf Wachstums, Fertilität und Fluorid-Akkumulation von *Eisenia fetida* (Oligochaeta, Lumbricidae). *Pedobiologia*, **36**, 2, 121-128.

Waldbott G.L. and Lee J.R. (1978) - Toxicity from repeated low-grade exposure to hydrogen fluoride - case report. *Clin Toxicol*, **13**, 391-402.

Wallen I.E., Greer W.C. and Lasater R. (1957) - Toxicity to *Gambusia affinis* of certain pure chemicals in turbid waters. *Sewage Ind Waste*, **29**, 6, 695-711

Wang W. (1986) - Toxicity tests of aquatic pollutants by using common duckweed. *Environ Pollut, B, Chem Phys*, **11**, 1, 1-14.

Wantland W.W. (1956) - Effect of various concentrations of sodium fluoride on parasitic and free-living protozoa and rotifera. *J Dent Res*, **35**, 5, 763-772.

Watanabe M., Yoshida Y., Watanabe M., Shimada M. and Kurimoto K. (1975) - Effect of hydrofluoric acid on glucose metabolism of the mouse studied by autoradiography. *Br J Ind Med*, **32**, 316-320.

Waterhouse C., Taves D. and Munzer A. (1980) - Serum inorganic fluoride: changes related to previous fluoride intake renal function and bone resorption. *Clin Sci*, **58**, 145-152.

Wing J.S., Brender J.D., Sanderson L.M., Perrotta D.M. and Beauchamp R.A. (1991) - Acute health effects in a community after a release of hydrofluoric acid. *Arch Environ Health*, **46**, 3, 155-160. Atlanta, Georgia.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Withford G.M. (1990) - The physiological and toxicological characteristics of fluoride. *J Dent Res*, **69**, 539-549.

Wohlslagel J., DiPasquale L.C. and Vernot E.H. (1976) - Toxicity of solid rocket motor exhaust: effects of HCl, HF, and alumina on rodents. *J Combust Toxicol*, **3**, 61-69.

Wright D. (1977) - Toxicity of fluoride to brown trout fry (*Salmo trutta*). *Environ Pollut*, **12**, 57-62.

Wright D.A. and Davison A.W. (1975) - The accumulation of fluoride by marine and intertidal animals. *Environ Pollut*, **8**, 1, 1-13.

Yoshitomi B., Aoki M., Oshima S. and Hata K. (2006) - Evaluation of krill (*Euphausia superba*) meal as a partial replacement for fish meal in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) diets. *Aquaculture*, **261**, 1, 440-446.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

8. ADDENDUM

ADDENDUM 1 (2011 / VTR)

1. Introduction

Le présent addendum modifie le paragraphe 3.4 de la fiche de données toxicologiques et environnementales.

2. Nouvelle version du paragraphe 3.4.

3.4. Valeurs toxicologiques de référence

Une Valeur toxicologique de référence (VTR) est établie à partir de la relation entre une dose externe d'exposition à une substance dangereuse et la survenue d'un effet néfaste. Les valeurs toxicologiques de référence proviennent de différents organismes dont la notoriété internationale est variable.

3.4.1. Valeurs toxicologiques de référence de l'ATSDR, l'OEHHA, l'OMS, le RIVM, Santé Canada et l'US EPA

3.4.1.1 Effets à seuil

Valeurs toxicologiques de référence pour des effets avec seuil

Substances chimiques	Source	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
Acide fluorhydrique (7664-39-3)	OEHHA	Inhalation (aiguë) (1 h)	10	REL = 0,240 mg.m ⁻³	2008
	ATSDR	Inhalation (aiguë)	300	MRL = 16,4.10 ⁻³ mg.m ⁻³ (0,02 ppm)	2003
	OEHHA	Inhalation (chronique)	10	REL = 0,014 mg HF.m ⁻³	2003

ACIDE FLUORHYDRIQUE

Justification scientifique des valeurs toxicologiques de référence

Inhalation

Exposition aiguë

L'OEHHA propose un REL de 0,24 mg.m⁻³ (0,3 ppm) pour une exposition aiguë (1 h) par inhalation à l'acide fluorhydrique (OEHHA, 2008).

Cette valeur est établie à partir d'une étude réalisée chez le volontaire sain exposé à des concentrations de 0,2 - 0,6 ; 0,7 - 2,4 ou 2,5 - 5,2 mg.m⁻³ d'acide fluorhydrique pendant une heure (Lund *et al.*, 1997). Une LOAEC de 2,5 - 5,2 mg.m⁻³ et une NOAEC de 0,7 - 2,4 mg.m⁻³ sont déterminées pour une irritation de la muqueuse des voies respiratoires supérieures.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 10 est retenu pour tenir compte des différences de sensibilité au sein de la population humaine.

Calcul : 2,4 mg.m⁻³ x 1/10 = 0,24 mg.m⁻³

L'ATSDR propose un MRL de 0,02 ppm pour une exposition aiguë par inhalation à l'HF (ATSDR, 2003b).

Cette valeur est établie à partir d'une étude réalisée chez le volontaire sain exposé à des concentrations de 0,2 - 0,6 ; 0,7-2,4 ou 2,5 - 5,2 mg.m⁻³ d'HF pendant une heure (Lund *et al.*, 1997). Les valeurs moyennes pour chacune des classes de concentrations ont été retenues 0,4 - 1,7 - 3,9 mg.m⁻³ d'HF correspondant à 0,5 - 1,9 - 4,5 ppm de fluorure. Une LOAEC de 0,5 ppm de fluorures sous forme d'HF est déterminée pour une irritation des voies respiratoires supérieures.

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 30 est appliqué correspondant à un facteur de 3 pour l'utilisation d'une LOAEC à la place d'une NOAEC et un facteur de 10 pour les différences de sensibilité au sein de la population humaine.

Calcul : 0,5 ppm x 1/30 = 0,0167 ppm (arrondi à 0,02 ppm)

Exposition chronique

L'OEHHA propose un REL de 0,014 mg HF.m⁻³ pour une exposition chronique par inhalation à l'HF (OEHHA, 2003).

Cette valeur est établie à partir de l'étude de Derryberry *et al.*, 1963 menée sur une population de travailleurs d'une usine d'engrais. L'effet critique retenu est une fluorose osseuse mise en évidence par une augmentation de la densité osseuse avec une NOAEC de 1,07 mg F.m⁻³ (1,13 mg HF.m⁻³), une LOAEC de 1,89 mg F.m⁻³ (1,98 mg HF.m⁻³) et une BMC₀₅ de 0,37 mg F.m⁻³ (0,39 mg HF.m⁻³) au moyen du logiciel de l'US EPA (version 1.3). Une concentration équivalente pour l'homme est calculée pour une exposition continue :

ACIDE FLUORHYDRIQUE

$$BMC_{05} \times 10 \text{ m}^3 / 20 \text{ m}^3 \times 5 \text{ j} / 7 \text{ j} = 0,14 \text{ mg HF.m}^{-3}$$

Facteur d'incertitude : Un facteur d'incertitude de 10 est retenu pour prendre en compte les différences de sensibilité au sein de la population humaine.

$$\text{Calcul} : 0,14 \text{ mg HF.m}^{-3} \times 1/10 = 0,014 \text{ mg HF.m}^{-3}$$

3.4.1.2 Effets sans seuil

Non disponible

3.4.2. Valeurs toxicologiques de référence retenues par l'INERIS

Effets	Substances chimiques	Voie d'exposition	Facteur d'incertitude	Valeur de référence	Année de révision
A seuil	Acide fluorhydrique (7664-39-3)	Inhalation (aiguë)	300	MRL = $16,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg.m}^{-3}$ (0,02 ppm)	ATSDR, 2003
		Inhalation (chronique)	10	REL = 0,014 mg HF.m ⁻³	OEHHA, 2003

Justification scientifique du choix des Valeurs Toxicologiques de Référence

De manière générale, les REL de l'OEHHA pour des expositions de 1 à 8 heures correspondent à des seuils accidentels et ne sont pas retenus par l'INERIS dans ces choix de VTR.

L'INERIS propose de retenir la valeur de l'ATSDR de $16,4 \cdot 10^{-3} \text{ mg.m}^{-3}$ pour une exposition aiguë à l'HF par inhalation.

Cette valeur est basée sur la valeur de l'ATSDR qui est la seule VTR disponible.

L'INERIS propose de retenir la valeur de l'OEHHA de $0,014 \text{ mg.m}^{-3}$ pour une exposition chronique à l'HF par inhalation.

Cette valeur est basée sur la valeur de l'OEHHA qui est la seule VTR disponible.

ACIDE FLUORHYDRIQUE

BIBLIOGRAPHIE

ATSDR (2003b) - Minimal Risk Levels (MRLs) for hydrogen fluoride. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

Derryberry O.M., Bartholomew M.D. and Fleming R.B.L. (1963) - Fluoride exposure and worker health. *Arch Environ Health*, **6**, 65-73.

Lund K., Ekstrand J., Boe J. S.P. and J. K. (1997) - Exposure to hydrogen fluoride: an experimental study in humans of concentrations of fluoride in plasma, symptoms and lung function. *Occup Environ Med*, **54**, 32-37.

OEHHA (2003) - REL fluorides including hydrogen fluoride. Office of Environmental Health Hazard Assessment. http://www.oehha.ca.gov/air/chronic_rels/pdf/.

OEHHA (2008) - Technical Support Document for the derivation of noncancer reference exposure levels. Office of Environmental Health Hazard Assessment.