

## LA POLLUTION PAR LES COMPOSES FLUORES ET SES EFFETS SUR LES ARBRES FRUITIERS DU VALAIS

par Jean-Pierre Quinche, Annie Balet-Buron et Frédéric Vogel<sup>1</sup>  
Station fédérale de recherches agronomiques de Lausanne

### Introduction

La contamination des cultures arboricoles, viticoles et herbagères du Valais par les composés fluorés émis par les industries chimiques (fabrique d'engrais phosphatés) et électrochimiques (usines d'électrolyse de l'alumine) est malheureusement encore un sujet d'actualité. En effet, d'après les chiffres fournis par l'industrie, la production annuelle d'aluminium brut en Suisse, qui est concentrée dans la vallée du Rhône, a atteint en 1971 le chiffre record de 94 005 tonnes. En 1972, elle était redescendue à 82 857 tonnes; en 1973, elle atteignait 85 370 tonnes. L'épuration des fumées industrielles n'étant pas complète, des vapeurs d'acide fluorhydrique HF se répandent dans l'atmosphère. D'autres composés fluorés, émis sous forme de gaz, d'aérosol et de poussières ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{AlF}_3$ ) produisent, au contact de l'eau, de l'acide fluorhydrique par hydrolyse. Cet acide très corrosif cause des dégâts aux végétaux croissant aux environs des sources de pollution: nécroses foliaires apicales et marginales (BOLAY et BOVAY, 1965), nécroses apicales sur les abricots, les pommes, les poires, les prunes et les cerises (BOLAY et al., 1971). D'autre part, la consommation régulière d'herbages pollués par le fluor provoque des cas de fluorose industrielle chez les bovins des régions de Chippis et de Steg (QUINCHE, 1974).

Une vaste enquête réalisée en 1970 et 1971 par notre laboratoire a permis de préciser l'étendue des zones contaminées par le fluor (QUINCHE, 1973). On a constaté que la pollution du feuillage des arbres fruitiers et

---

<sup>1</sup> Avec la collaboration technique de W. Schild, G. Neury, R. Germanier, A. Pointet, D. Pochon, M. Blanchet et E. Maillefert.

des vignes était particulièrement intense dans la plaine du Rhône à proximité des zones industrielles de Martigny, de Chippis, de Steg et de Viège; de plus, des cultures fruitières du val d'Anniviers étaient polluées jusqu'à une altitude de 930 m. Une étude statistique a montré une corrélation significative entre les teneurs en fluor total des feuilles d'abricotiers et leurs nécroses foliaires.

Dans le présent article, nous exposons les résultats des recherches que nous avons entreprises en Valais au cours des années 1971 à 1974, d'une part dans des vergers de pommiers et de poiriers soumis aux immissions fluorées d'origine industrielle, d'autre part dans un verger d'abricotiers ayant reçu une fumure constituée par du fluoborate de potassium  $\text{KBF}_4$ ; cette substance s'était formée accidentellement, il y a quelques années (BOLAY et al., 1969), au cours de la fabrication d'engrais combinés bori-qués selon le procédé «Agrindus» (COLLET, QUINCHE et ZUBER, 1969; BOVAY et al., 1969). De plus, des échantillons de tissus végétaux ont été soumis à des examens au microscope électronique pour étudier les effets des composés fluorés sur les ultrastructures cellulaires. La pigmentation rouge violacé, qui apparaît sur l'épiderme des abricots murissant a fait l'objet d'une étude en vue d'identifier l'anthocyane responsable de cette coloration.

### **Techniques de travail**

Des prélèvements de feuilles ont été réalisés chaque mois durant la période de végétation en vue du dosage du fluor. En 1972 et en 1973, la plupart des échantillons ont été divisés en deux parties égales dont l'une a été lavée trois fois à l'eau déminéralisée avant le séchage à l'étuve, afin d'en éliminer les composés fluorés déposés sur les surfaces foliaires. Les dosages du fluor dans le matériel végétal sec ont été effectués par la technique de l'électrode spécifique aux ions fluorure (FIORAVANTI et al., 1970). Les dosages du bore ont été réalisés par un procédé colorimétrique (BARON, 1954).

Au moment de la récolte des échantillons, les nécroses du feuillage des abricotiers, des poiriers et des pommiers ont été taxées selon le barème suivant (BOLAY et al., 1969):

0 : aucune brûlure.

1 : quelques brûlures sur les feuilles apicales des pousses annuelles.

2 : fortes brûlures des feuilles aux extrémités des pousses annuelles.

- 3 : fortes brûlures des feuilles et défoliation des extrémités des pousses annuelles.
- 4 : défoliation des pousses annuelles et brûlures sur la moitié des feuilles de la couronne.
- 5 : brûlures foliaires généralisées atteignant les trois quarts et plus du feuillage.

Sitôt après la récolte, les échantillons de feuilles destinés aux examens microscopiques ont été placés entre deux feuilles de papier buvard imprégné d'eau déminéralisée, puis le tout a été délicatement emballé dans de la feuille d'aluminium et finalement transporté au laboratoire dans une caisse isotherme. Pour l'observation des ultrastructures, le matériel végétal a été fixé selon les méthodes habituelles de la microscopie électronique. Après fixation au glutaraldéhyde à 3 % dans le tampon cacodylate de sodium, post-fixation par le tétr oxyde d'osmium à 1 %, déshydratation par l'alcool et inclusion dans l'épon, les coupes ultrafines ont été contrastées par l'acétate d'uranyle et le citrate de plomb. Les observations ont été faites avec un microscope électronique Philips 300.

Les vergers d'abricotiers, de pommiers et de poiriers utilisés pour nos essais étaient situés à Martigny-La Pointe, à l'est de l'usine d'aluminium de cette ville; ils étaient fortement contaminés par les effluents fluorés libérés dans l'atmosphère par cette fabrique.

Un verger d'abricotiers implanté près de Fey, à mi-coteau, dans une zone très peu polluée par du fluor atmosphérique (altitude: 720 m) a servi pour nos expériences de pollution du sol par le fluoborate de potassium.

### **Résultats des observations macroscopiques et des dosages**

Tous les résultats des dosages du fluor et du bore ont été exprimés en ppm (parties par million) de F ou de B dans le matériel végétal sec (1 ppm = 1 mg F ou B/kg m.s.). Ils ont été reportés graphiquement — en ordonnée — en fonction du temps. Les notes de nécroses ont été indiquées à proximité des points figurant les teneurs en fluor.

Pour faciliter l'interprétation des résultats, nous avons reporté dans le tableau 1 les principales données météorologiques mesurées à Praz-Pourri/Vétroz durant les mois de mai à octobre pour les années 1971 à 1973. On remarque que ce sont les précipitations qui ont présenté les plus grandes variations d'une année à l'autre, aussi bien dans leurs valeurs totales que dans leur répartition au cours des six mois considérés.

**Tableau 1**  
*Données météorologiques mesurées à Praz-Pourri/Vétroz, alt. 486 m*  
 (communiquées par F. Calame)

	Précipitations (mm)			Moyennes de 18 ans
	1971	1972	1973	
Mai	53,1	24,4	16,9	40,8
Juin	72,5	44,9	102,7	54,2
Juillet	21,9	18,2	118,1	60,1
Août	94,2	33,4	35,1	71,1
Septembre	18,7	5,9	42,1	38,9
Octobre	10,9	25,7	59,6	37,1
<b>Totaux</b>	<b>271,3</b>	<b>152,5</b>	<b>374,5</b>	<b>302,2</b>
%	89,8	50,5	123,9	100,0
	Insolation (h)			
Mai	181,3	190,2	203,8	206,9
Juin	196,8	194,0	221,6	200,7
Juillet	296,1	224,0	227,3	244,6
Août	259,1	203,4	219,7	216,3
Septembre	233,9	171,9	205,5	190,5
Octobre	213,7	169,1	159,2	170,7
<b>Totaux</b>	<b>1 380,9</b>	<b>1 152,6</b>	<b>1 237,1</b>	<b>1 229,7</b>
%	112,3	93,7	100,6	100,0
	Températures moyennes (°C)			
Mai	15,4	14,6	16,0	13,9
Juin	15,9	17,6	18,0	17,4
Juillet	20,9	20,3	18,5	19,1
Août	19,8	18,8	19,4	17,6
Septembre	15,2	12,9	15,4	14,4
Octobre	10,1	9,0	8,0	8,4
<b>Totaux</b>	<b>97,3</b>	<b>93,2</b>	<b>95,3</b>	<b>90,8</b>
%	107,2	102,6	105,0	100,0

*Effets de la pollution atmosphérique par le fluor sur les abricotiers*

Le verger d'abricotiers (variété Luizet), d'une longueur de 103 mètres, comprenait cinq rangées d'arbres, avec 23 arbres par rangée. Il était situé à 1,0 km de l'usine d'aluminium de Martigny. Les prélèvements d'échantillons se sont échelonnés du début du mois de mai au début du mois

d'octobre 1971. Les feuilles n'ont pas été lavées avant les analyses. Les résultats des dosages du fluor et du bore, ainsi que l'estimation des nécroses foliaires, ont été représentés dans la figure 1. On a observé très tôt des dégâts au feuillage (le 4 mai, note de nécrose: 2; teneur en F: 78 ppm) ce qui est dû à la grande sensibilité — bien connue — de l'abricotier au fluor.

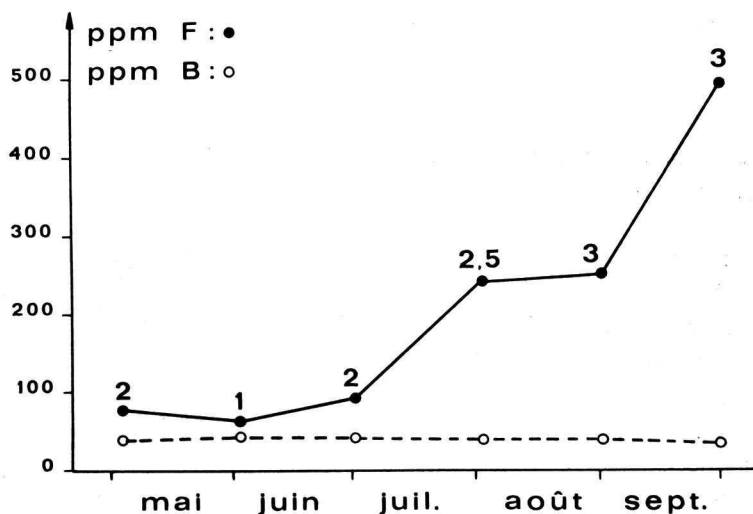


Fig. 1. Accumulations de fluor et de bore dans les feuilles d'abricotiers et notes de nécroses foliaires en 1971 à Martigny-La Pointe (échantillons non lavés).

La diminution du taux de fluor et des notes de nécroses foliaires au début du mois de juin (3 juin: note 1; teneur en F: 64 ppm) pourrait s'expliquer par un phénomène de dilution biologique causé par la croissance rapide des feuilles durant le mois de mai. La teneur en bore des feuilles, qui était relativement constante tout au long de la période de végétation (moyenne: 39,5 ppm; min.: 35 ppm; max.: 43 ppm) montre qu'il n'y a pas eu de pollution par un engrais contenant du fluoborate: la forte contamination des abricotiers (488 ppm F le 1<sup>er</sup> octobre) est donc due essentiellement à la pollution de l'atmosphère. En effet, le fluor présent naturellement dans le sol l'est sous forme de combinaisons très peu solubles dans l'eau (fluorapatite, fluorure de calcium); il n'est donc pratiquement pas assimilable par les plantes. Relevons que, si la teneur moyenne en fluor des six échantillons de feuilles récoltés dans le verger d'abricotiers de Martigny-La Pointe était de 202 ppm en 1971, on a obtenu la même année une teneur moyenne de 6 ppm F dans des feuilles d'abricotiers situés à Lausanne-Montagibert, région non polluée par des activités industrielles.

Signalons encore l'apparition sur les feuilles d'abricotiers pollués, dès le 3 juin, de petites chloroses en forme de mosaïque; ces symptômes résultant d'une destruction partielle de la chlorophylle se sont aggravés au cours du temps. Ils étaient identiques à ceux observés sur le feuillage d'abricotiers ayant reçu du  $\text{KBF}_4$  comme fumure (fig. 9). Des nécroses apicales typiques dues au fluor étaient visibles le 2 juillet sur quelques abricots verts; elles se sont multipliées au cours de la maturation de ces fruits.

*Effets de la pollution atmosphérique  
par le fluor sur les pommiers et les poiriers*

Les pommiers étudiés (variété Clara) étaient constitués par une rangée de 22 arbres (longueur: 50 m) cultivés en espalier sous forme de cordons horizontaux. Ils étaient situés à 1 km de l'usine d'aluminium de Martigny. Les poiriers (variété Louise Bonne) formaient un verger de 102 m de longueur comprenant 57 arbres par rangée, et situé à 0,9 km de la même source de pollution par le fluor; le mode de culture était le même que pour les pommiers.

Les résultats des dosages du fluor et du bore dans les feuilles réalisés en 1971, ainsi que les notes de nécroses, sont donnés dans la figure 2. Précisons que nous n'avons pas lavé les feuilles avant les analyses. L'allure générale des courbes d'accumulation du fluor est analogue à celle relative aux abricotiers; elle montre une diminution des taux foliaires de fluor durant le mois de mai (dilution biologique), un ralentissement de l'absorption du fluor durant le mois d'août (fortes précipitations) et des accumulations importantes de cet élément pendant les mois de septembre et d'octobre (faibles précipitations). Les teneurs maximum en fluor étaient de 1325 ppm pour les pommiers et de 858 ppm pour les poiriers le 28 octobre !

Les feuilles de pommiers, du fait de la structure légèrement duveteuse de leur surface inférieure, ont accumulé plus de fluor que les feuilles de poiriers dont l'épiderme est lisse (moyenne des 7 prélèvements de 1971: pommiers 581 ppm; poiriers 422 ppm).

Les teneurs foliaires en bore étaient relativement constantes durant la période de végétation: pommiers: moyenne 46 ppm; min. 37 ppm; max. 57 ppm; poiriers: moyenne 28 ppm; min. 22 ppm; max. 42 ppm. On peut en conclure, comme dans le cas des abricotiers, que pratiquement seule la pollution atmosphérique par le fluor était responsable des accu-

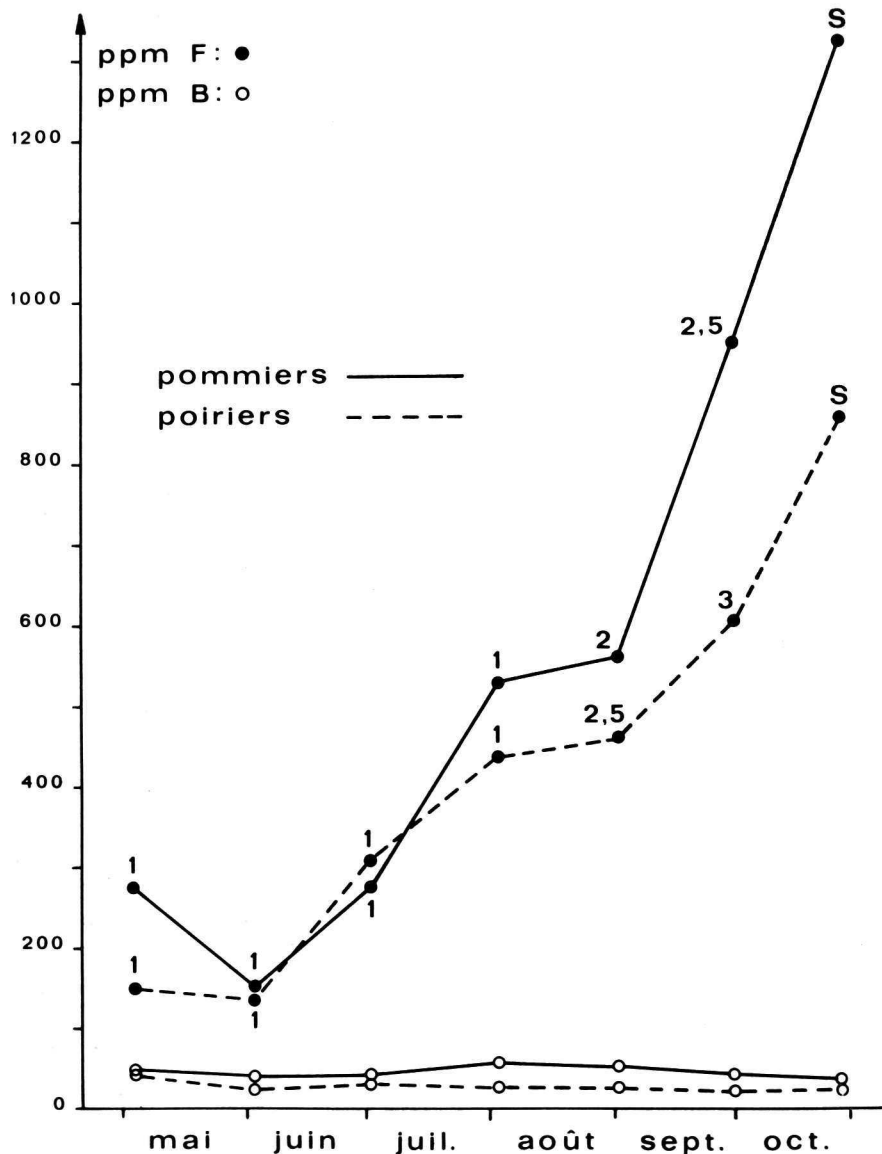


Fig. 2. Notes de nécroses foliaires et accumulations de fluor et de bore dans les feuilles de pommiers et de poiriers en 1971 à Martigny-La Pointe (échantillons non lavés). S: feuilles sénescents.

mulations de fluor dans le feuillage des arbres de la zone de Martigny-La Pointe.

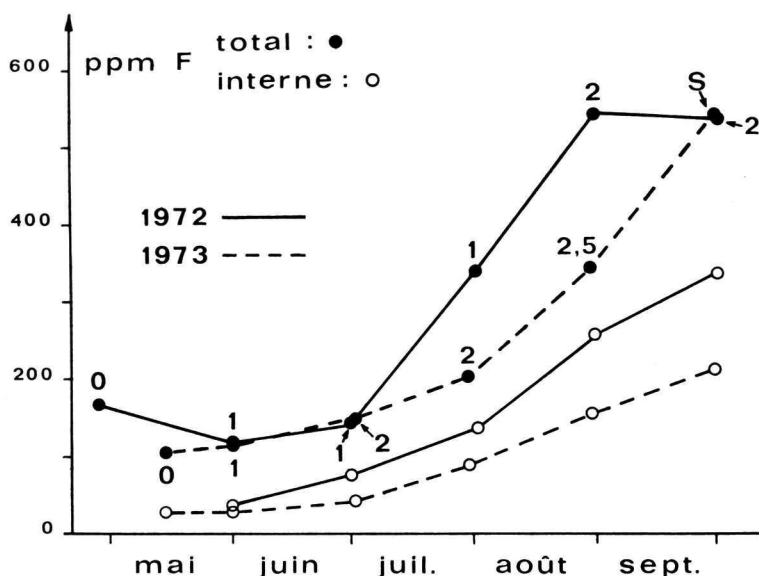


Fig. 3. Accumulations de fluor total (échantillons non lavés) et de fluor interne (échantillons lavés) dans les feuilles de pommiers en 1972 et en 1973 à Martigny-La Pointe. Les notes de nécroses foliaires sont données à proximité des points figuratifs des teneurs en fluor.

Pour les années 1972 et 1973 et les pommiers Clara, les résultats des dosages mensuels du fluor total (échantillons non lavés) et du fluor interne (échantillons lavés), accompagnés des notes de nécroses, sont donnés dans la figure 3. La pollution était nettement moins forte en 1973, par suite des précipitations abondantes, que l'année précédente:

	1972	1973
Teneurs moyennes en F total (ppm):	307	243
Teneurs moyennes en F interne (ppm):	168	93

Relevons la forte proportion de fluor qui peut être éliminée des feuilles de pommiers par des lavages à l'eau:

Moyennes des pertes de F par lavage:

- en 1972: 53 % (min. 37 %; max. 68 %)
- en 1973: 65 % (min. 55 %; max. 75 %)



En 1972 et en 1973, les poiriers Louise Bonne ont été l'objet de prélèvements d'échantillons de feuilles, d'une part sur la première rangée d'arbres, directement exposés aux polluants émis par l'usine d'aluminium et, d'autre part, sur la quatrième rangée, située à l'intérieur du verger. Les résultats des dosages du fluor et des estimations des nécroses foliaires sont donnés dans les figures 4 et 5 (1<sup>re</sup> et 4<sup>e</sup> rangées, respectivement). Les teneurs moyennes en F total, F interne et les notes moyennes de nécroses pour toute la saison de végétation sont indiquées ci-dessous:

Rangées:	1972		1973	
	1 <sup>re</sup>	4 <sup>e</sup>	1 <sup>re</sup>	4 <sup>e</sup>
— F total (ppm)	221	207	225	191
— F interne (ppm)	176	—	145	136
— Nécroses	2,3	1,5	1,3	1,1

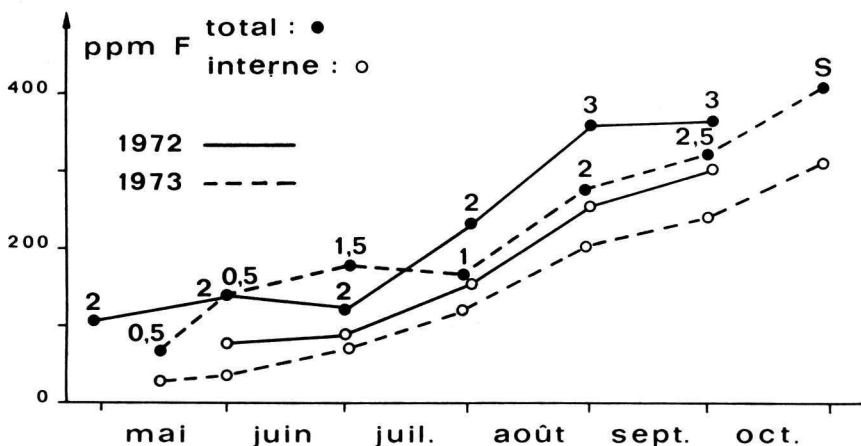


Fig. 4. Notes de nécroses foliaires et accumulations de fluor total et de fluor interne dans les feuilles de poiriers en 1972 et en 1973 à Martigny- La Pointe (première rangée du verger).

Quant à la proportion de F qui peut être éliminée par lavage, elle est nettement moins élevée pour les poiriers que pour les pommiers; les moyennes des pertes de fluor des feuilles de poiriers figurent ci-après:

	1972	1973
1 <sup>re</sup> rangée:	30 % (min. 17 %; max. 45 %)	43 % (min. 24 %; max. 74 %)
4 <sup>e</sup> rangée:	22 % (min. 8 %; max. 36 %)	38 % (min. 19 %; max. 66 %)

On peut en conclure que les poiriers de la première rangée retiennent un peu plus de poussières fluorées que ceux de la quatrième rangée. Mais ils ne constituent guère un frein à la pénétration des gaz fluorés à l'intérieur du verger.

En 1973, on a observé dans le cas des poiriers, une diminution des notes de nécroses au cours du mois de juillet (fig. 4 et 5); ce phénomène pourrait s'expliquer par les fortes chutes de pluies (118,1 mm) de ce mois; elles ont entraîné un lavage de l'atmosphère et une forte croissance foliaire, d'où dilution des dégâts visibles. Cependant, les examens de l'ultrastructure au microscope électronique n'ont pas montré de régression des dégâts dans les cellules végétales durant cette période. Pour les pommiers Clara, on a constaté un arrêt de la progression des nécroses de leurs feuilles en juillet (fig. 3). La figure 6 présente l'extrémité d'un rameau de poirier avec des nécroses apicales noires induites par la pollution fluorée de l'atmosphère.

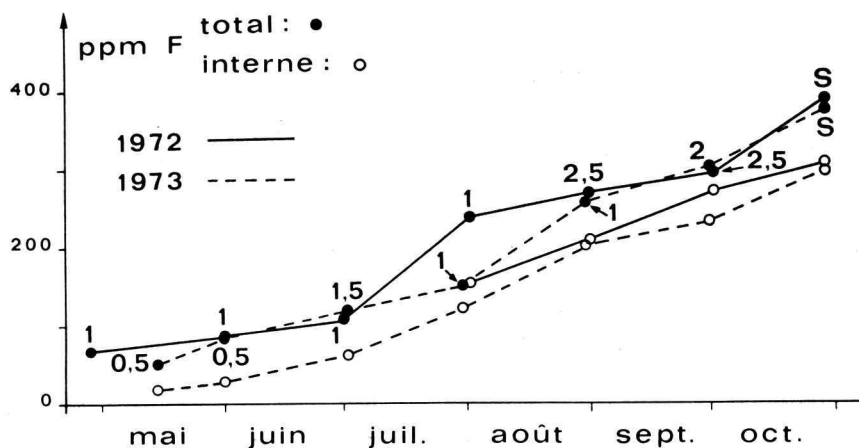


Fig. 5. Voir légende de la figure 4 (quatrième rangée du verger).

#### *Effets sur les abricotiers*

#### *d'une pollution du sol par le fluoborate de potassium*

Le fluoborate de potassium a été épandu sur le sol humide du verger de Fey le 17 avril 1973, à des doses de 22 g, 44 g et 88 g par arbre, respectivement; il y avait 3 abricotiers par variante et 5 abricotiers servant de témoins n'ont pas reçu de  $\text{KBF}_4$ . Quatre prélèvements de feuilles ont été effectués: les 2 et 31 juillet, le 31 août et le 1<sup>er</sup> octobre.

Fig. 6. Extrémité d'un rameau de poirier Louise-Bonne présentant des nécroses foliaires apicales dues à la pollution de l'air par les composés fluorés (Martigny-La Pointe, 7 août 1973, photo P. Grandchamp).

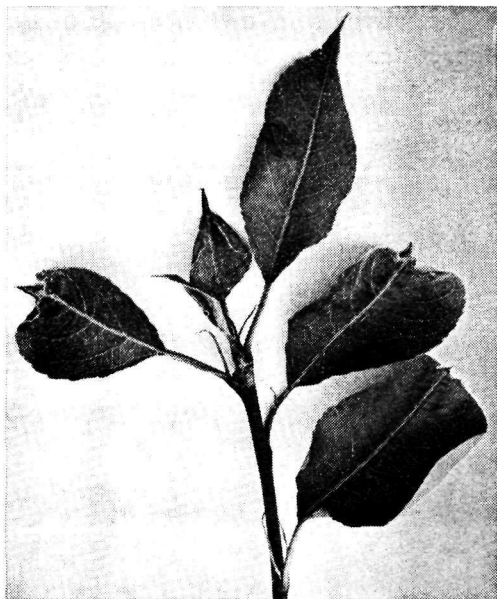


Fig. 8. Extrémité d'un rameau d'abricotier montrant des nécroses foliaires importantes causées par du fluoroborate de potassium appliqué sur le sol à la dose de 88 g  $\text{KBF}_4$  par arbre (Fey, 7 août 1973, photo P. Grandchamp).



Les résultats des déterminations du fluor total et du fluor interne sont donnés dans la figure 7, ainsi que les notes moyennes de nécroses. Précisons qu'un contrôle du verger exécuté le 1<sup>er</sup> juin n'avait pas révélé la présence de nécroses foliaires. Par contre, ces dernières étaient déjà bien

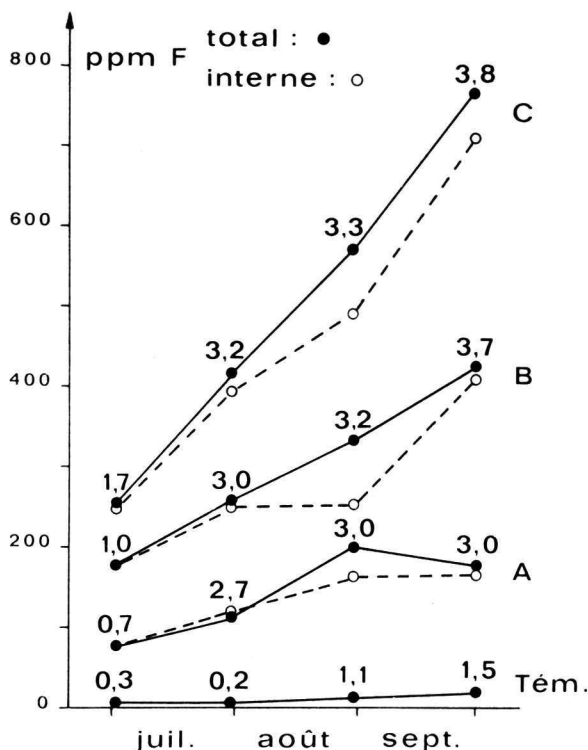


Fig. 7. Notes de nécroses foliaires et accumulations de fluor total (échantillons non lavés) et de fluor interne (échantillons lavés) dans le feuillage d'abricotiers ayant reçu du fluoborate de potassium comme fumure (A: 22 g; B: 44 g; C: 88 g  $\text{KBF}_4$ /arbre; Fey 1973).

marquées le 31 juillet. L'extrémité d'un rameau d'abricotier présentant de fortes brûlures foliaires, produites par l'absorption radriculaire du fluoborate, sa translocation et son accumulation dans les feuilles, est présentée dans la figure 8. Des chloroses foliaires en forme de mosaïque étaient bien visibles le 2 juillet; elles étaient faibles, moyennes et fortes pour les doses respectives de 22 g, 44 g et 88 g de  $\text{KBF}_4$ . Elles sont restées pratiquement stables au cours du mois de juillet, mais elles ont progressé et se sont intensifiées durant les mois d'août et de septembre (les chloroses produites

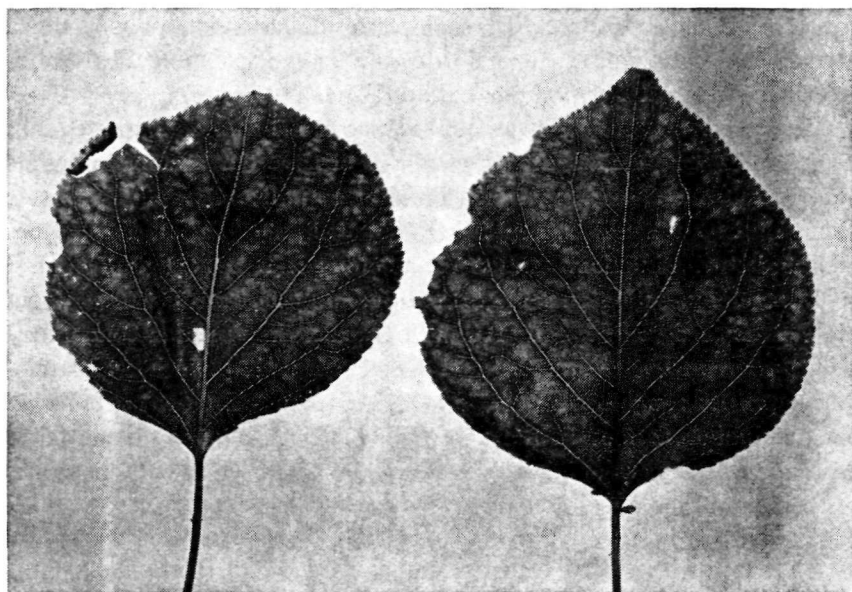


Fig. 9. Feuilles d'abricotiers avec des chloroses en forme de mosaïque causées par du fluoborate de potassium distribué sur le sol à raison de 88 g  $\text{KBF}_4$  par arbre (Fey, 31 août 1973, photo P. Grandchamp).

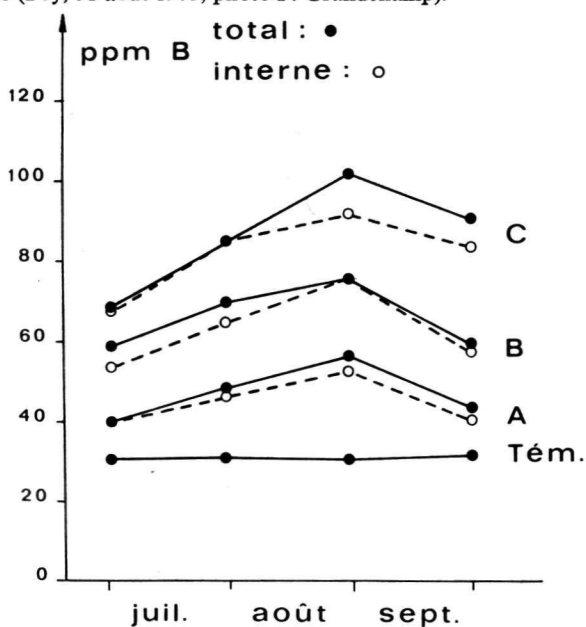


Fig. 10. Accumulations de bore total (échantillons non lavés) et de bore interne (échantillons lavés) dans le feuillage d'abricotiers ayant reçu du fluoborate de potassium comme fumure (A: 22 g; B: 44 g; C: 88 g  $\text{KBF}_4$  par arbre; Fey, 1973).

par la dose de 22 g de  $\text{KBF}_4$  sont restées faibles tout au long de la période de végétation). La figure 9 présente un exemple de feuilles d'abricotiers avec des chloroses induites par du  $\text{KBF}_4$ .

Les dosages du bore dans les feuilles d'abricotiers ont été reportés dans la figure 10, en fonction du temps. On a observé des accumulations de bore pratiquement linéaires durant les mois de juillet et d'août, suivies de diminutions très nettes en septembre. Par contre, la teneur en bore des feuilles des arbres témoins était stable au cours du temps ( $31 \pm 1$  ppm).

Donc une pollution du sol par du fluoborate peut être détectée et prouvée par des dosages de F et de B dans les feuilles des végétaux contaminés.

Contrairement à ce que l'on a vu dans le cas de la pollution de l'atmosphère par les composés fluorés, le lavage à l'eau de feuilles contaminées par du fluoborate absorbé par voie racinaire n'a éliminé qu'une faible proportion de leur fluor total et de leur bore total; les valeurs moyennes des pertes sont indiquées ci-après:

	2 juillet	31 juillet	31 août	1 <sup>er</sup> octobre
F	2,8 %	4,2 %	19,1 %	7,4 %
B	4,0 %	3,7 %	5,7 %	6,1 %

Les abricots ont été récoltés au fur et à mesure de leur maturation, soit les 7, 14 et 22 août; ils ont été examinés dans le verger pour déterminer la présence de nécroses dans leur partie apicale, nécroses induites à la suite

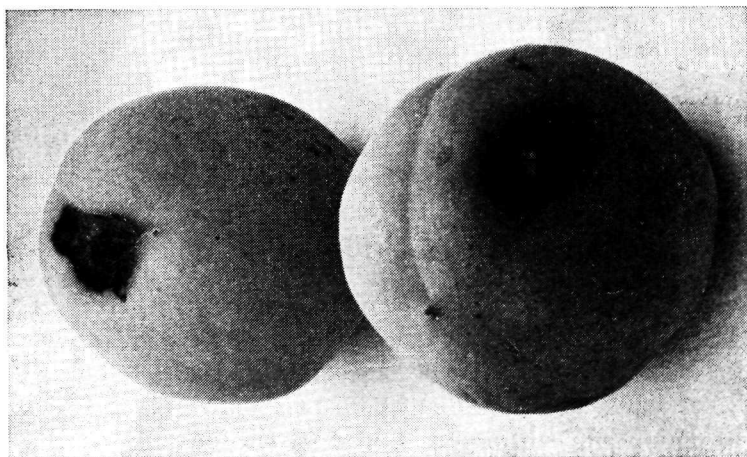


Fig. 11. Abricots présentant des nécroses causées par du fluoborate de potassium appliqué sur le sol à raison de 44 g  $\text{KBF}_4$  par arbre (Fey, 7 août 1973, photo P. Grandchamp).

de la migration de traces de fluoborate dans les abricots (QUINCHE et al., 1971). Deux exemples de ces fruits nécrosés sont visibles dans la figure 11. La proportion d'abricots nécrosés a été reportée dans la figure 12 en fonction des doses de  $\text{KBF}_4$  distribuées; elle est une fonction linéaire de la quantité de  $\text{KBF}_4$  donnée aux arbres (indice de corrélation  $r = 0,98$ ), ce qui confirme nos résultats antérieurs.

### *Identification de l'anthocyane de l'abricot*

La pigmentation qui était apparue sur les abricots au cours de leur maturation, et qui était plus abondante sur les fruits d'abricotiers traités au  $\text{KBF}_4$ , a été identifiée à l'aide de la méthode de HARBORNE (1967) décrite par VOGEL (1970).

Pour identifier une anthocyane, il faut déterminer:

- la nature de l'aglycone;
- la nature de la ou des molécules de sucres;
- la nature des liaisons des sucres et de l'aglycone;
- dans le cas d'une anthocyane acylée, la nature des acides phénoliques liés à l'hétéroside.

Le pigment anthocyannique de la pelure d'abricot a nécessité deux purifications par chromatographie préparative sur papier (avec deux solvants différents: BAW et HCl 1 %) avant les essais d'identification.

Nous avons donné, dans le tableau 2, les valeurs chromatographiques ( $R_f \times 100$ ) obtenues sur papier Whatman n° 1 de l'anthocyane de l'abricot, de diverses anthocyanes pures servant de témoins, ainsi que les valeurs relatives à l'aglycone de l'abricot (anthocyane hydrolysée par HCl et extraite par l'alcool isoamylique) et de trois aglycones témoins.

**Tableau 2**  
*Valeurs chromatographiques ( $R_f \times 100$ ) de l'anthocyane d'abricot, de diverses anthocyanes et des aglycones*

Substances chromatographiées	Solvants chromatographiques					
	BAW	B2N	HCl 1 %	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HCl}$	Forestal	Formique
Anthocyane de l'abricot	37	24	7	25	—	—
Cyanidine-3-glucoside	38	25	7	26	—	—
Cyanidine-3-rutinoside	37	25	19	43	—	—
Péonide-3-glucoside	41	30	9	33	—	—
Anthocyane d'abricot hydrolysée (aglycone)	69	—	—	—	68	21
Cyanidine	68	—	—	—	69	22
Péonidine	71	—	—	—	63	30
Delphinidine	42	—	—	—	32	13

L'identification du sucre attaché à l'aglycone s'est faite par chromatographie bidimensionnelle sur couche mince de Kieselgel H, selon la méthode de KARTNIG et WEGSCHAIDER (1971). Nous avons décelé ainsi la présence d'un seul sucre, le glucose.

L'étude spectrophotométrique dans le visible et l'UV de l'hétéroside a donné un pic d'absorption dont le maximum était situé à 523 nm et qui ne présentait pas de déplacement bathochromique lors de l'addition d'une solution éthanolique d' $\text{AlCl}_3$  à 5 %. De plus, nous n'avons constaté aucune épaule dans la région de 300-330 nm; ceci confirme que l'hétéroside étudié n'est pas acylé, comme on l'a constaté lors de la recherche des acides phénoliques.

Toutes ces données permettent de dire que l'anthocyane de l'abricot est identique à la cyanidine-3-glucoside (fig. 13). Un contrôle final a été fait par co-chromatographie avec de la cyanidine-3-glucoside pure.

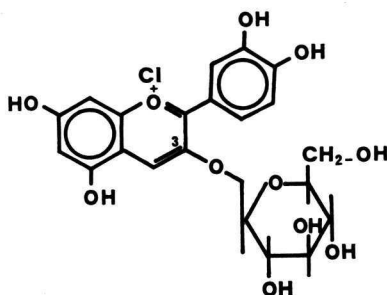
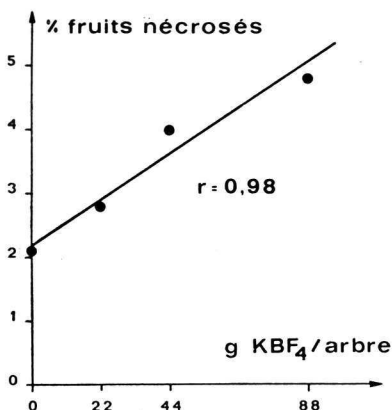


Fig. 12. Proportions d'abricots nécrosés en fonction de la dose de fluoborate de potassium distribué sur le sol (Fey, 1973).

Fig. 13. Formule développée de la cyanidine-3-glucoside, anthocyane de la pelure de l'abricot.

## Effets du fluor au niveau de l'ultrastructure cellulaire

### *Effets de la pollution atmosphérique*

#### *par le fluor sur les feuilles de pommiers et de poiriers*

On a observé deux types de modifications dans l'ultrastructure des cellules parenchymateuses des zones vertes des feuilles prélevées dès le 4 avril 1974 à Martigny-La Pointe. Le cytoplasme était totalement détruit



dans la zone apicale contiguë à la nécrose: les différents organites n'étaient plus reconnaissables; les membranes étaient cassées et seules les parois restaient intactes. Mais on a constaté, par contre, quelques transformations de l'ultrastructure dans la partie basale des feuilles nécrosées ou des feuilles apparemment indemnes; les mitochondries étaient affectées: leurs crêtes internes étaient plus nombreuses, allongées et gonflées; leur stroma était dense aux électrons; souvent, elles avaient une forme allongée. Les chloroplastes étaient normaux avec leurs empilements de grana entrecoupés par les lamelles internes. L'ergastoplasme des jeunes feuilles était dilaté.

On n'a observé que ces deux types de modifications, quelle que soit la date du prélèvement, sans avoir vu de stade intermédiaire. Il suffit d'une dizaine de ppm de fluor dans la matière végétal sèche, préalablement lavée à l'eau, pour que les symptômes apparaissent dans l'ultrastructure des jeunes feuilles de poiriers en pleine croissance; dans le cas des pommiers, 25 à 30 ppm F/m.s. (après lavage à l'eau) suffisent pour induire ces symptômes chez les jeunes feuilles. Les feuilles adultes, plus riches en fluor, immobiliseraient cet élément sous forme de  $\text{CaF}_2$  (RAMAGOPAL et al., 1969) qui ne serait plus toxique sous cette forme. Il pourrait aussi s'immobiliser sous forme de fluorapatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , substance encore moins soluble que le fluorure de calcium.

#### *Effets sur les feuilles d'abricotiers d'une pollution du sol par le fluoborate*

Chez les feuilles d'abricotiers, les effets étaient comparables à ceux observés chez les feuilles de pommiers et de poiriers lors des différents prélèvements. Les mitochondries avaient le même aspect que celui déjà décrit (planche I) et les chloroplastes gardaient leur aspect normal, bien que quelques-uns, pour la dose de 88 g de  $\text{KBF}_4$ , eussent moins de grana et de lamelles. Des coupes réalisées dans les parties chlorosées de feuilles récoltées à partir du 2 juillet 1973 ont montré que les lamelles internes et les grana se raréfiaient et disparaissaient même de certains chloroplastes. Seules les gouttelettes lipidiques restaient visibles (planches II et III).

Une pollution des végétaux par le fluor atmosphérique ou une pollution du sol par le fluoborate de potassium provoquent donc des altérations significatives de l'ultrastructure — des mitochondries notamment — identiques à celles décrites par PILET et ROLAND (1972) qui ont cultivé *in vitro* des cellules de ronce dans un milieu enrichi en NaF. La cause de ces altérations est vraisemblablement l'acide fluorhydrique HF, présent dans l'air pollué par les industries de l'aluminium, ou formé par l'hydrolyse des sels NaF et  $\text{KBF}_4$ , par exemple.

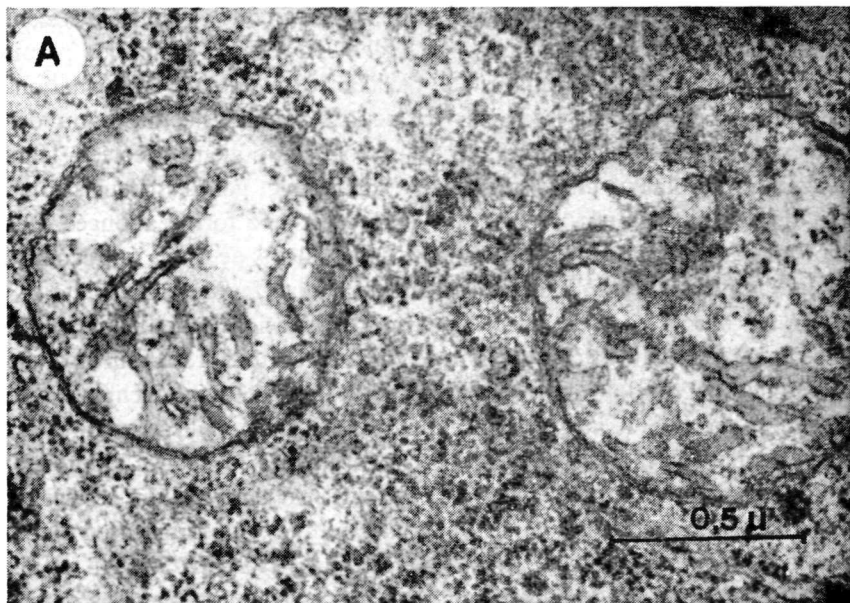


Planche I

Modification des mitochondries de feuilles d'abricotiers:

(A) arbre témoin, non pollué par des composés fluorés; (B) arbre ayant reçu 22 g de  $\text{KBF}_4$  en application sur le sol. Prélèvement foliaire du 31 juillet 1973 à Fey (teneur en F dans la matière sèche: 121 ppm, après lavage à l'eau).

Des études de l'ultrastructure des mitochondries, qui sont le siège du cycle de Krebs et des oxydations cellulaires, ont montré une augmentation des surfaces développées par les replis de la membrane interne en phase oxydative intense (BUVAT et LANCE, 1958). D'autre part, l'absorption d'oxygène est stimulée par de faibles quantités de fluor (Mc NULTY et NEWMAN, 1957; APPLGATE et al., 1960). L'aspect anormal des mitochondries des tissus fluorés correspondrait donc aux modifications du métabolisme induites par le fluor.

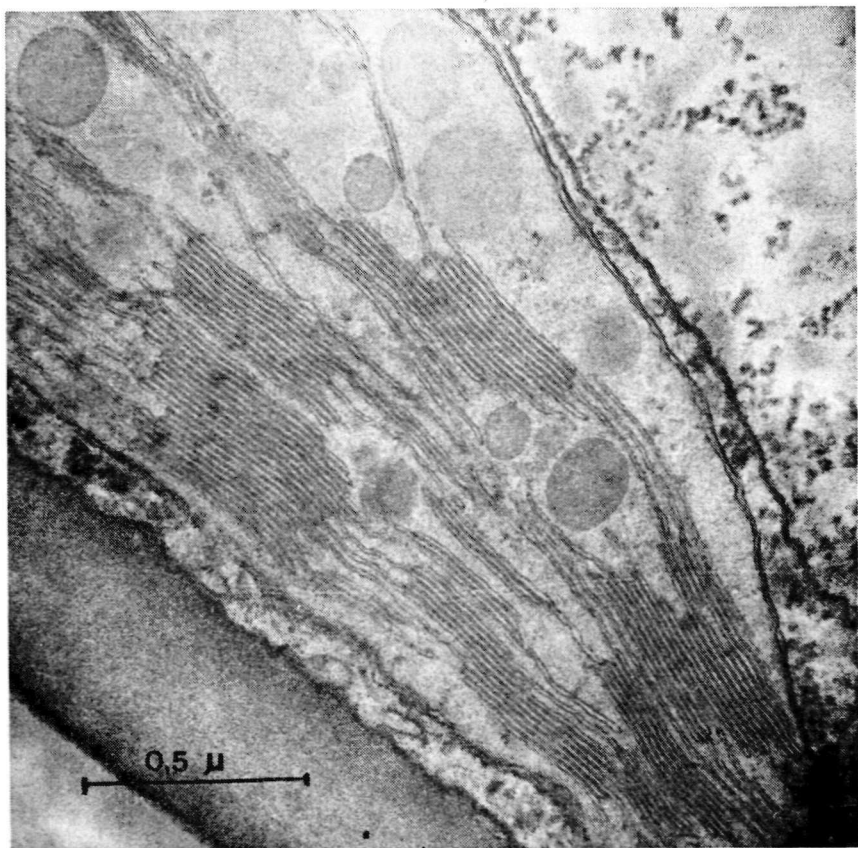
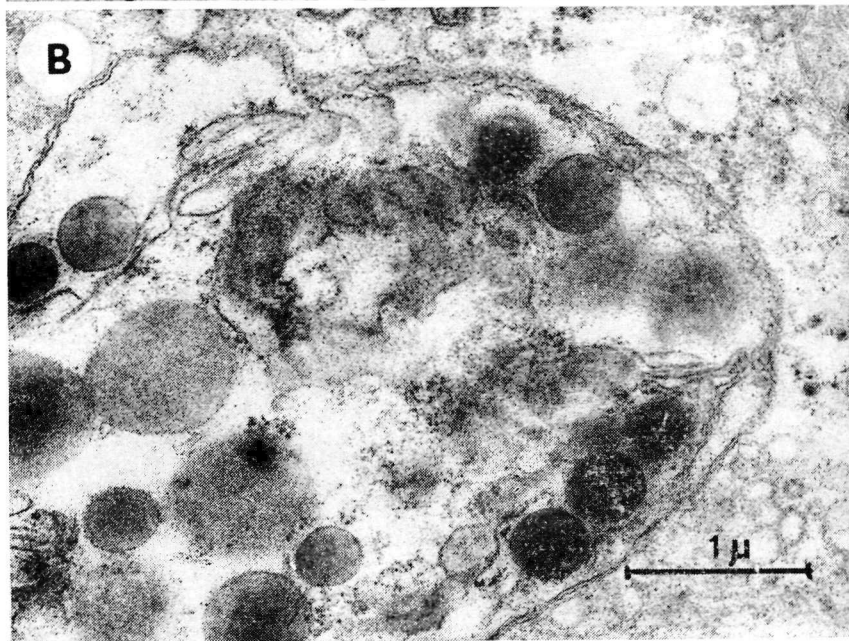
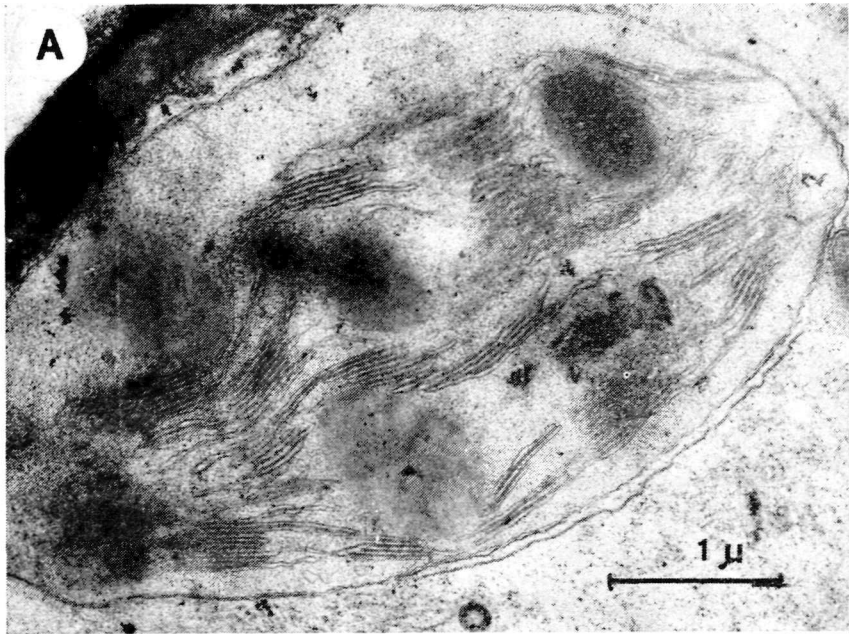


Planche II

Chloroplaste normal d'une feuille d'abricotier témoin, non pollué par des composés fluorés. Prélèvement du 7 juin 1974 à Lausanne-Montagibert.



**Planche III**

Modification des chloroplastes de feuilles d'abricotiers. Arbres traités par 22 g de  $\text{KBF}_4$  (A) et par 88 g de  $\text{KBF}_4$  (B) en application sur le sol. Prélèvements du 2 juillet 1973 (A) et du 31 août 1973 (B) à Fey. Les teneurs en F dans la matière sèche, après lavage à l'eau, étaient de 75 ppm (A) et de 491 ppm (B). (Les photos des planches I à III sont de M<sup>me</sup> Balet-Buron).

## Conclusions et résumé

Nos observations et nos analyses ont démontré l'influence des conditions météorologiques sur l'absorption des composés fluorés de l'atmosphère par le feuillage des arbres fruitiers et sur le développement des symptômes de fluorose. En effet, la production d'aluminium brut de l'usine de Martigny était restée à peu près constante au cours de notre étude: 9986 t en 1971; 9522 t en 1972 et 9807 t en 1973 (valeurs communiquées par l'industrie). Parmi les facteurs météorologiques étudiés, les précipitations ont eu le plus d'influence. En 1973, année pluvieuse, il s'est produit de fréquents lavages de l'atmosphère et du feuillage, d'où des teneurs relativement modérées en fluor des feuilles et assez peu de dégâts visibles. Par contre, en 1971 et 1972, années moins pluvieuses que 1973, on a observé de fortes accumulations de fluor dans les feuilles, et des nécroses foliaires plus importantes.

Par des lavages au laboratoire avec de l'eau déminéralisée, on a pu éliminer une grande proportion du fluor total de feuilles de pommiers et de poiriers contaminées par des composés fluorés d'origine atmosphérique. Par contre, des feuilles d'abricotiers traités par du  $\text{KBF}_4$ , en épandage sur le sol, n'ont perdu qu'une faible proportion de leur fluor par des lavages à l'eau.

Les symptômes de fluorose sur les feuilles et les fruits d'abricotiers étaient identiques, que le fluor proviennet d'une pollution de l'atmosphère par une usine, ou d'une pollution du sol par du fluoborate de potassium. Ce dernier est en effet facilement absorbé par les racines, puis transporté dans les feuilles où il s'accumule en produisant des nécroses apicales et marginales, ainsi que des chloroses en forme de mosaïque. Des traces de fluoborate migrent dans les abricots et induisent des nécroses brun noirâtre sur leur épiderme. A la maturité, la proportion d'abricots nécrosés était une fonction linéaire de la quantité de  $\text{KBF}_4$  distribuée sur le sol. L'anthocyane qui apparaît sur l'épiderme des abricots, et en particulier autour des nécroses, a été identifiée: il s'agit de la cyanidine-3-glucoside.

L'examen au microscope électronique des coupes de tissus foliaires n'a montré que deux types de modifications de l'ultrastructure cellulaire, quelle que soit l'espèce végétale ou le type de pollution par le fluor. On a observé soit la destruction totale du cytoplasme dans la zone apicale des feuilles contiguë à la nécrose, soit des transformations de l'ultrastructure dans la partie basale des feuilles nécrosées ou chez les feuilles apparemment indemnes. Des traces infimes de fluor ont suffi à modifier les mitochondries chez des jeunes feuilles de poiriers (10 ppm F/m.s.) et de pom-

miers (25 à 30 ppm F/m.s.). Dans les feuilles d'abricotiers traités au  $\text{KBF}_4$ , une diminution des surfaces membranaires internes des chloroplastes était déjà bien visible pour une teneur de 75 ppm F/m.s. La destruction des chloroplastes était presque totale au taux de 491 ppm F/m.s.

## Bibliographie

- APPLEGATE H. G., ADAMS D. F., CARRIKER R. C. 1960. *Effects of aqueous fluoride solutions on respiration of intact bush bean seedling. Inhibition and stimulation of oxygen uptake.* Amer. J. Bot. 47, 339-345.
- BARON H. 1954. *Vereinfachte Bestimmung des Bors in Pflanzen mit 1,1-Dianthrimid.* Z. anal. Chem. 143, 339-349.
- BOLAY A. et BOVAY E. 1965. *Observations sur les dégâts provoqués par les composés fluorés en Valais.* Agriculture romande IV, série A (6), 43-46.
- BOLAY A., BOVAY E., NEURY G. et ZUBER R. 1969. *Interaction entre la fumure et la causticité des immissions fluorées.* Air Pollution. Proc. first europ. congr. on the influence of air poll. on plants and animals. Wageningen, 1968, 143-160.
- BOLAY A., BOVAY E., NEURY G., QUINCHE J.-P. et ZUBER R. 1971. *Dégâts causés aux abricots et à d'autres fruits par les composés fluorés.* Rev. suisse vitic., arboric., III (3), 82-92.
- BOVAY E., BOLAY A., ZUBER R., DESBAUMES P., COLLET G., QUINCHE J.-P., NEURY G. et JACOT B. 1969. *Accumulation de fluor dans les végétaux sous l'influence de certains engrais combinés boriqués.* Rech. agron. en Suisse, 8, 49-64.
- BUVAT R., LANCE A. 1958. *Evolution des infrastructures des mitochondries au cours de la différenciation cellulaire.* C. R. Acad. Sci. 247, 1130-1132.
- COLLET G. F., QUINCHE J.-P. et ZUBER R. 1969. *Rôle de la composition chimique des sels fluorés dans leur pénétration, accumulation et action biologique chez les végétaux.* Rech. agron. en Suisse, 8, 65-79.
- FIORAVANTI P., ZUBER R. et HALMI M. 1970. *Dosage du fluor à l'aide d'une électrode spécifique dans des substances de différente nature.* Trav. chim. alim. et hyg., 61, 214-220.
- HARBORNE J. B. 1967. *Comparative Biochemistry of the Flavonoids.* Academic Press. London.
- KARTNIG T. et WEGSCHAIDER O. 1971. *Eine Möglichkeit zur Identifizierung von Zuckern aus Kleinsten Mengen von Glykosiden oder aus Zuckergemischen.* J. Chromatogr., 61, 375-377.
- Mc NULTY D. C. et NEWMAN D. W. 1957. *Effects of atmospheric fluoride on the respiration rate of bush bean and gladiolus leaves.* Plant Physiol., 32, 121-124.
- PILET P. E. et ROLAND J. C. 1972. *Effets physiologiques et ultrastructuraux du fluor sur des tissus de ronce cultivés in vitro.* Bul. Soc. bot. suisse, 82 (3), 269-283.
- QUINCHE J.-P. 1973. *La pollution des cultures arboricoles et viticoles du Valais par le fluor en 1970 et 1971.* Rev. suisse vitic., arboric., hortic., V (4), 113-120.



- 1974. *La pollution des herbages du Valais par le fluor et ses effets sur les bovins.* Rev. suisse agric. ,VI (3), 81-85.
- QUINCHE J.-P., BOLAY A. et ZUBER R. 1971. *L'absorption racinaire du fluoroborate par l'abricotier.* Rev. suisse vitic., arboric., 3, 62-70.
- RAMAGOPAL S., WELKIE G. W. et MILLER G. W. 1969. *Fluoride injury of wheat roots and calcium nutrition.* Plan & Cell Physiol., 10, 675-685.
- VOGEL F. 1970. *Identification des anthocyanes des coléoptiles de blé Triticum vulgare L.* Rech. agronom. en Suisse, 9, 97-108.

and the other side of the mountain  
and the other side of the mountain  
and the other side of the mountain  
and the other side of the mountain  
and the other side of the mountain