

Les peintures antisalissures et la pollution des eaux de deux ports de plaisance du sud de la Bretagne

Peintures antisalissures
Métaux traces
Lixiviation
Pollution des eaux de mer
Pollution des organismes marins
Antifouling paints
Trace metals
Leach rate
Sea water pollution
Marine organism pollution

M. FRENET-PIRON^a, A. ALLIOT^b

^a Laboratoire de Géologie Marine, UER des Sciences de la Nature, 2, rue de la Houssinière, 44072 Nantes, France.

^b Laboratoire de Physiologie, Zoologie, Biologie Animale, Faculté de Pharmacie, 1, rue Gaston-Veil, 44035 Nantes, France.

Reçu le 14/1/86, révisé le 11/9/86, accepté le 15/9/86..

RÉSUMÉ

Trois types de peintures antisalissures ont été étudiés *in situ* (de mai à octobre, en eau salée, entre 0,5 m et 1 m de profondeur), afin de déterminer la vitesse de lixiviation de leurs biocides dans l'eau de mer.

Au vu de ces résultats, les teneurs métalliques théoriques du cuivre, plomb et zinc ont été calculées pour deux ports de la côte Sud de Bretagne : La Trinité-sur-Mer, port « ouvert » et Pornichet, port « fermé ».

Les concentrations calculées sont alors comparées aux teneurs dosées sur des prélèvements *in situ* effectués pendant un an sur les eaux de ces deux ports.

Les résultats montrent un bon accord entre les concentrations réelles et calculées pour le cuivre et le zinc à Pornichet. En revanche, à La Trinité-sur-Mer, les teneurs imputables aux peintures antisalissures sont très faibles, vu la dilution des eaux environ dix fois supérieure à celle de Pornichet pour le même nombre de bateaux.

Le calcul des teneurs relarguées dans les eaux pourra être utilisé pour les ports fermés à marée, mais surtout pour des ports sans marée (type Méditerranée).

Oceanol. Acta, 1987, 10, 1, 73-82.

ABSTRACT

Antifouling paints and water pollution in two harbours of South Brittany

Three types of antifouling paints were studied *in situ* (from May to October, in salt water, at depths of between 0.5 and 1 m depth), to measure the release rate of their biocides in sea water.

According to the results, theoretical Cu, Pb and Zn levels were calculated for two harbours of South Brittany: La Trinité-sur-Mer, an "open" site, and Pornichet, a "closed" one.

Calculated levels are compared with those of *in situ* water samples taken over one year.

Results show a good agreement between *in situ* and calculated levels of Cu and Zn in Pornichet waters. However metal levels attributable to antifouling paints are low in La Trinité waters, because of water dilution (about ten times greater than that at Pornichet), although the number of boats was the same.

This calculation of the levels of metal released in waters could be used in "closed" harbours with tides, but above all in harbours without tides such as those in the Mediterranean Sea.

Oceanol. Acta, 1987, 10, 1, 73-82.

INTRODUCTION

De nombreux composés métalliques entrent dans la composition des peintures antisalissures utilisées pour la protection des carènes de bateaux. Parmi ceux-ci, le cuivre et les organo-stanniques sont les plus couramment employés, le plomb est utilisé comme adjuvant anticorrosif, les oxydes de zinc comme liants et pigments surtout. Des composés comme l'arsenic et le mercure étaient très utilisés il y a une quarantaine d'années aux États-Unis (Cox, 1943), mais ne le sont pratiquement plus de nos jours.

A partir du 14 septembre 1982, le décret n° 82.782 interdit en France « de recouvrir les coques des navires et des embarcations dont la longueur est inférieure à 25 m hors tout, de peintures antisalissures contenant des composés organo-stanniques. Toutefois les peintures dont la teneur en composés organo-stanniques est inférieure à 3% en poids sont exclues de cette interdiction jusqu'en octobre 1985 ».

Les dispositions du présent décret sont applicables pendant une période de 2 ans à compter de sa publication. Notre étude a commencé en mai 1983 et les derniers prélèvements *in situ* ont eu lieu fin 1984.

Dans un premier temps, nous avons étudié expérimentalement et *in situ* trois types de peintures antisalissures :

A₁ : peinture à base de cuivre, de bonne qualité ou « haut de gamme » ;

A₂ : peinture à base de cuivre, de qualité très inférieure et bon marché ;

A₃ : peinture contenant moins de 3% en poids de sels organo-stanniques, soit moins de 1,3% en étain,

ceci afin de déterminer la vitesse de lixiviation des biocides dans l'eau de mer et d'inventorier les espèces fixées sur les coques, en fonction du temps.

Puis, au vu de ces résultats, nous avons évalué théoriquement les teneurs métalliques des eaux de deux ports de Bretagne Sud, dues à l'utilisation de ces peintures par les plaisanciers.

Enfin, pendant une année, nous avons récolté régulièrement des échantillons d'eau, de vase, d'algues et d'organismes marins afin de comparer les résultats *in situ* aux évaluations théoriques et d'en étudier les conséquences.

EFFICACITÉ ET TOXICITÉ DES TROIS PEINTURES ÉTUDIÉES

Mode opératoire

Situation géographique des essais *in situ*

Un collecteur flottant a été fixé à un corps mort situé dans le golfe du Morbihan, à l'entrée de la rivière d'Auray, large à cet endroit de 300 m à basse mer, avec une profondeur de 6 m environ. Le courant varie de 0,5 à 2 nœuds, et la salinité est inférieure à celle de l'eau de mer (33-35%). Elle varie entre 24 et 28%. La température de l'eau oscille entre 10 et 16°C.

Description du collecteur

Le collecteur utilisé est constitué d'un cadre de bois dans les gorges duquel on introduit des planchettes de 8 x 2 cm, recouvertes chacune avec l'une des trois peintures antisalissures que nous allons étudier (12,5 mg de peinture fraîche par cm²). Fixé à un corps mort, il a été lesté et se trouve en position verticale à environ 0,5 m de la surface.

Il a été immergé le 20 mai et retiré le 20 octobre 1983, ce qui correspond à la période de fixation intense de la plupart des salissures marines (rapport OCDE, vol. 1 à 5, 1960).

Périodiquement, après divers temps d'immersion, deux planchettes de chacune des trois peintures ont été retirées. L'une est mise dans du Formol à 10%, pour l'étude de la faune, l'autre est destinée à l'analyse de la peinture.

Dosage

La surface peinte est grattée; la poudre obtenue est séchée à 110°C, pesée, puis mise dans un creuset de silice à 450°C pendant 24 heures. Les cendres sont reprises par de l'acide chlorhydrique Suprapur Merck après refroidissement et analysées par absorption atomique en flamme air-acétylène (Pye Unicam 2900).

Cuivre, plomb, zinc ont été analysés dans la pellicule de peinture, au temps zéro, puis après un temps *t* d'immersion. Les analyses ont été effectuées par nos soins (l'étain étant présent dans une seule peinture, son dosage n'a pas été fait).

Résultats des dosages

Composition des peintures

Les résultats figurent dans le tableau 1. Le pouvoir couvrant et la nature du liant nous ont été fournis par le fabricant. Les compositions en métaux ont été déterminées par nos soins, sauf pour l'étain. La peinture A₃ est sensée contenir moins de 3% en poids de sel d'étain soit environ moins de 1,3% en poids d'étain.

Relargage des métaux

Nous avons dosé les teneurs en Cu, Pb, Zn des surfaces peintes après 7, 14, 21, 35, 56, 84 et 180 jours d'immersion, et en avons déduit les quantités relarguées progressivement dans l'eau de mer.

Les résultats, fonction de la surface unitaire peinte, sont exprimés en fonction du temps d'immersion, et sont représentés par des courbes ayant pour équation :

$$M = a(1 - e^{-b \cdot t})$$

où *M* est la teneur en un métal donné relarguée par m² de surface peinte (en g/m²),

a est la teneur au temps zéro (en g/m²),

b est une constante caractéristique de la peinture,

t est le temps d'immersion (en jours).

A partir des courbes des figures 1 a, 1 b, 2 a, 2 b, nous avons calculé les vitesses moyennes de lixiviation, c'est-

Tableau 1
Composition et caractéristiques des trois peintures étudiées.
Composition and characteristics of the three paints studied.

Type de peinture	Pourcentage de matière volatile	Nature du liant	Pouvoir couvrant (m ²)	Pourcentages en poids de chaque métal			
				Cu	Pb	Sn	Zn
A ₁	20	laque polyuréthane	8	32	1,6		12,8
A ₂	30	caoutchouc chloré	7	40	3,5		1,7
A ₃	20	caoutchouc chloré	8	8	0,8	— de 3%	1,6

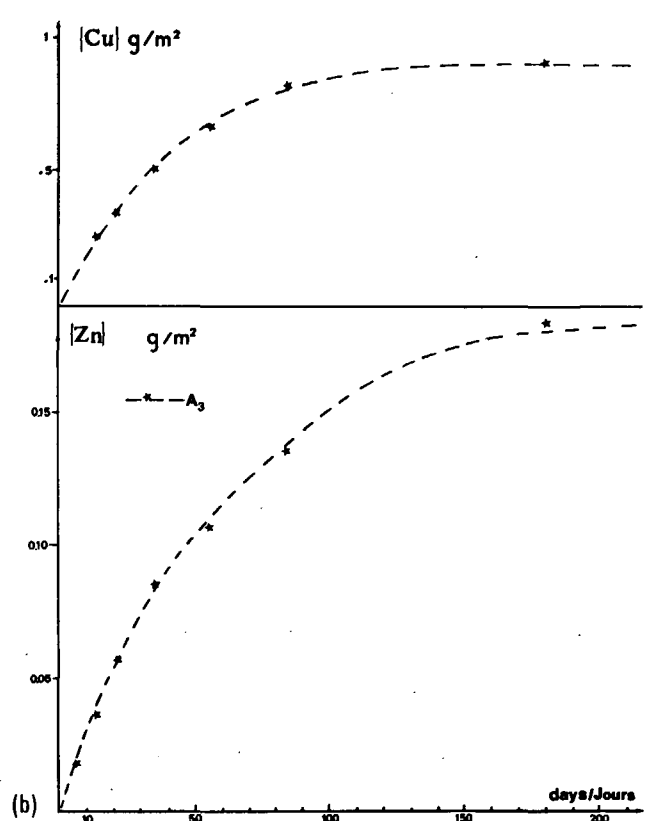
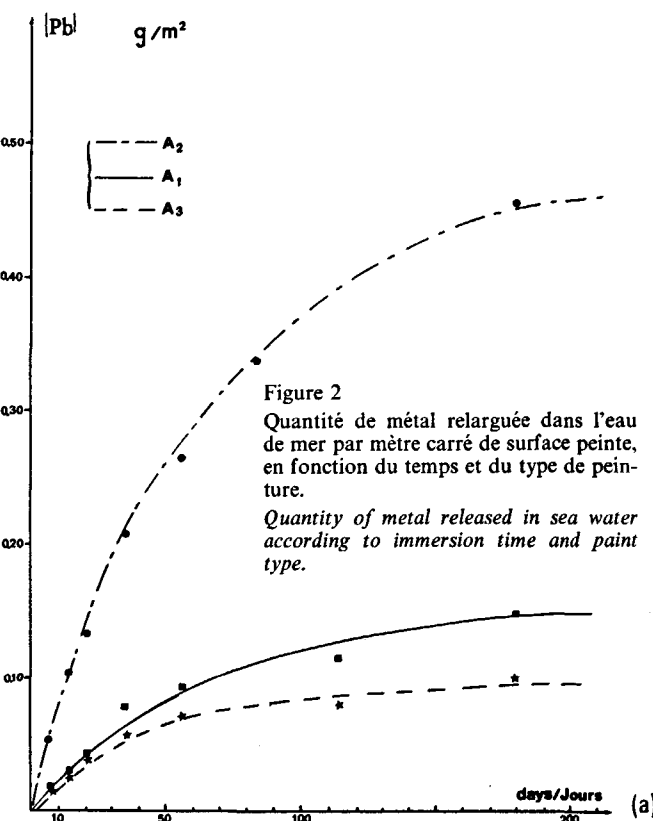
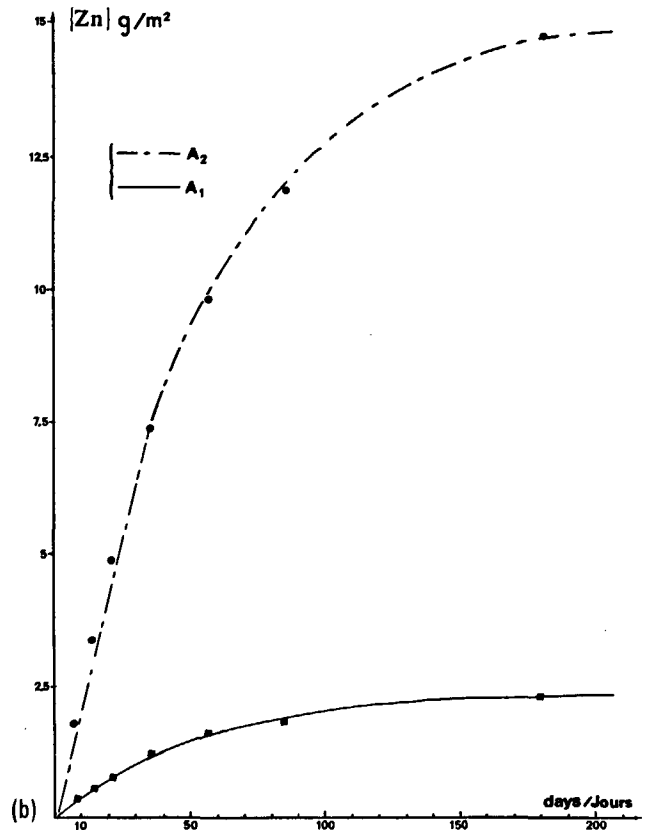
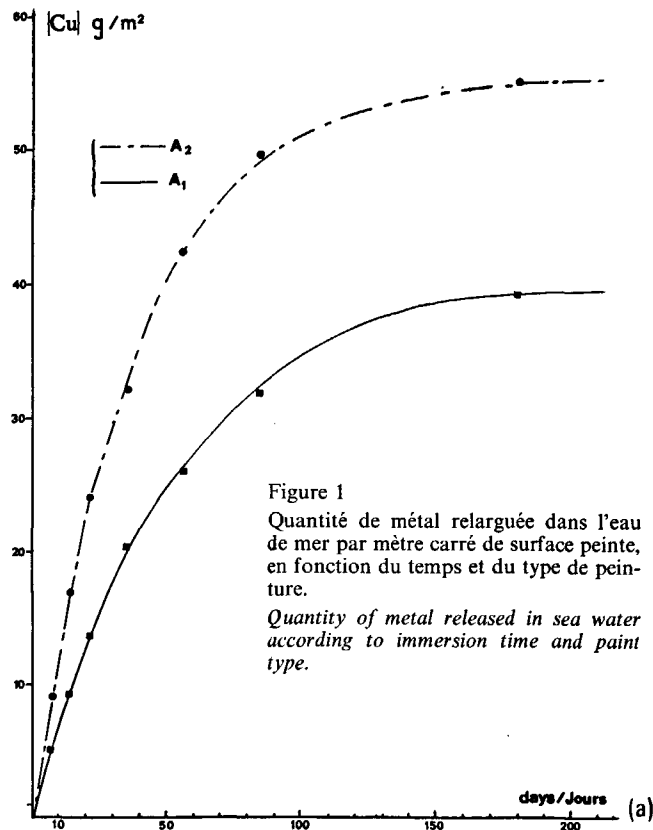


Tableau 2

Vitesse moyenne de relargage des métaux ($\text{g/m}^2/\text{jour}$) dans les trois peintures étudiées.
Average release rate of metals ($\text{g/m}^2/\text{day}$) in the three studied paints.

Type de peinture utilisée	Métal	Teneur métallique relarguée $M = a(1 - e^{-b \cdot t})$		$V_n =$ Vitesse moyenne du relargage des métaux ($\text{g/m}^2/\text{jour}$)					
		a teneur initiale	b constante	0 à 30	30 à 60	60 à 90	90 à 120	120 à 150	150 à 180
A ₁	Cu	40	0,0184	0,60	0,31	0,18	0,10	0,07	0,05
	Pb	0,17	0,0130	$0,20 \cdot 10^{-2}$	$0,12 \cdot 10^{-2}$	$0,06 \cdot 10^{-2}$	$0,04 \cdot 10^{-2}$	$0,035 \cdot 10^{-2}$	$0,02 \cdot 10^{-2}$
	Zn	16	0,0163	0,23	0,11	0,07	0,04	0,03	0,02
A ₂	Cu	57	0,0246	1,0	0,46	0,21	0,10	0,04	0,03
	Pb	0,5	0,0144	$0,60 \cdot 10^{-2}$	$0,33 \cdot 10^{-2}$	$0,24 \cdot 10^{-2}$	$0,17 \cdot 10^{-2}$	$0,11 \cdot 10^{-2}$	$0,07 \cdot 10^{-2}$
	Zn	2,4	0,0189	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$0,93 \cdot 10^{-2}$	$0,63 \cdot 10^{-2}$	$0,37 \cdot 10^{-2}$	$0,33 \cdot 10^{-2}$
A ₃	Cu	1,0	0,0195	$1,43 \cdot 10^{-2}$	$0,87 \cdot 10^{-2}$	$0,47 \cdot 10^{-2}$	$0,23 \cdot 10^{-2}$	$0,10 \cdot 10^{-2}$	$0,05 \cdot 10^{-2}$
	Pb	0,10	0,0208	$0,16 \cdot 10^{-2}$	$0,04 \cdot 10^{-2}$	$0,03 \cdot 10^{-2}$	$0,02 \cdot 10^{-2}$	$0,01 \cdot 10^{-2}$	$0,005 \cdot 10^{-2}$
	Zn	0,20	0,0147	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$0,13 \cdot 10^{-2}$	$0,09 \cdot 10^{-2}$	$0,06 \cdot 10^{-2}$	$0,05 \cdot 10^{-2}$	$0,05 \cdot 10^{-2}$

à-dire la quantité de principe actif remis en solution par mètre carré de surface peinte et par jour.

Tous les résultats sont regroupés dans le tableau 2.

Efficacité réelle de ces trois peintures

L'étude biologique des salissures fixées a été effectuée simultanément :

— les quatre premières semaines ne montrent pas de fixation significative, alors que la planchette témoin était recouverte d'algues vertes et diatomées dès 14 jours d'immersion. Selon Crisp (1960), et Meadow et Williams (1963), seules les diatomées peuplent immédiatement la surface car elles colonisent tout support immergé en quelques jours.

Comme le montre le tableau 3, il apparaît après 5 semaines d'immersion un poids de salissure humide quantifiable. Ce sont les algues vertes qui, avec les diatomées, se fixent les premières, résultats en accord avec ceux de Phillip (1973), et de Russel et Morris (1970); il montre que la teneur en cuivre doit être cinq fois plus forte pour inhiber la fixation des algues que celle nécessaire pour empêcher l'apparition de balanes.

— Après 9 semaines, des larves de balanes apparaissent sur les supports recouverts avec A₂ alors que pour A₁ et A₃ les premières larves n'apparaissent qu'à 13 semaines.

— Enfin, quelle que soit la peinture, après 18 semaines d'immersion, la quantité fixée est importante : 80 g de salissures en poids frais par mètre carré.

Il a été impossible d'évaluer le poids de chacune des espèces identifiées, les diatomées et hydrozoaires et larves de crustacés étant étroitement imbriqués dans les algues.

Le tableau 3 regroupe l'inventaire des organismes ayant colonisé les surfaces peintes.

ESTIMATION THÉORIQUE DES TENEURS MÉTALLIQUES RELARGUÉES DANS LES EAUX DE DEUX PORTS DE PLAISANCE

Situation géographique

Nous avons choisi deux ports de plaisance de même capacité d'accueil, avec des marées analogues mais de configuration très différente.

La Trinité-sur-Mer (Morbihan, France)

Ce port de type « ouvert » est installé à 3,5 km en amont, dans un estuaire naturel, comportant un chenal bordé à basse mer de vasières. On y trouve entre 1 100 et 1 300 bateaux en pleine saison, car au-delà du pont de Kerisper il y a de nombreux mouillages (fig. 3).

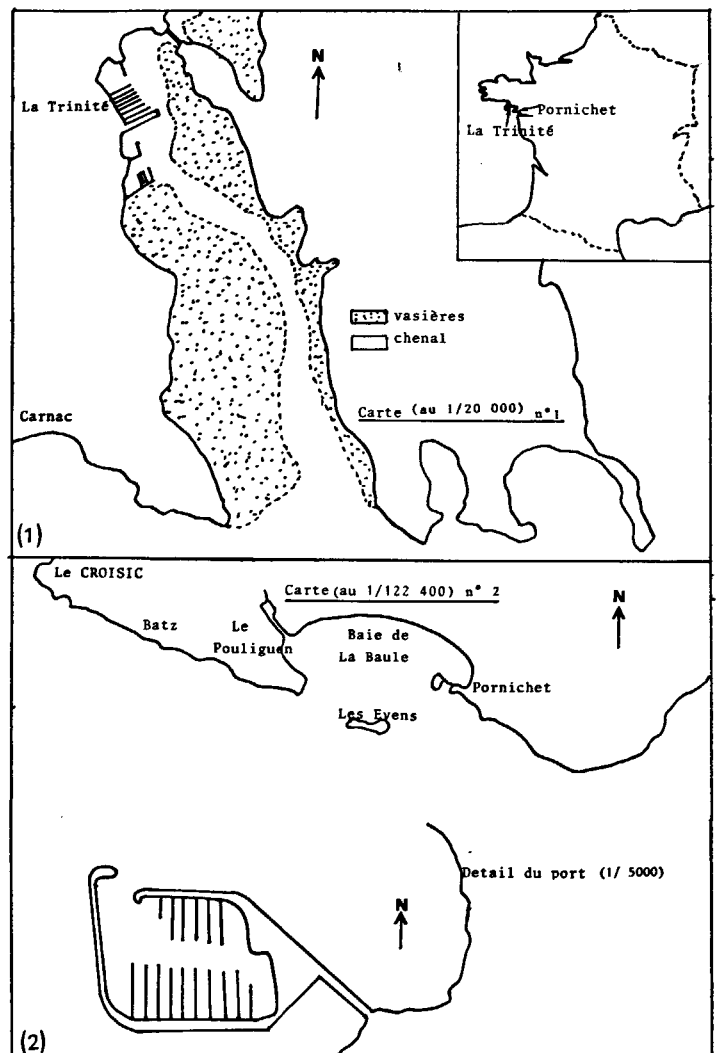


Figure 3

Carte de l'entrée du port de La Trinité-sur-Mer (n° 1) et du port de Pornichet (n° 2).

Map of La Trinité harbour (n° 1) and of Pornichet harbour (n° 2).

Tableau 3

Poids et inventaire des salissures fixées en fonction du temps d'immersion (T : plaque témoin sans peinture; A₁ : peinture « haut de gamme »; A₂ : peinture bon marché; A₃ : peinture contenant moins de 3% d'organo-stanniques).

Weight and inventory of fixed fouling organisms according to immersion time (T: paintless test board; A₁: top quality paint; A₂: cheap paint; A₃: paint with less than 3% of organo-tin salt).

Temps d'immersion	21 jours			35 jours				63 jours				91 jours				126 jours			
	Surface recouverte par la peinture																		
Type de salissure marine	T	A ₁ , A ₂	A ₃	T	A ₁	A ₂	A ₃	T	A ₁	A ₂	A ₃	T	A ₁	A ₂	A ₃	T	A ₁	A ₂	A ₃
Poids total humide de salissure (g/m ²)	142	nd	nd	260	15	25	16	390	30	41	28	840	45	63	40	2870	540	201	157
Poids total sec de salissure (g/m ²)	30	nd	nd	41	1,7	6,5	1,5	114	4,5	10	4,5	210	14	21	13	440	161	68	57
Diatomées	++			+++	+	++	+	++++	++	+++	++	++++	+++	+++	+++	++++	+++	+++	+++
Chlorophycées																			
<i>Ulothrix flacca</i>	+			++		+		++	+	+	+	+++	+	++	+	++++	+++	+++	+++
<i>Enteromorpha intestinalis</i>	+			++		+		+++	+	+	+	+++	++	+	+	++++	+++	++++	+++
<i>Chaetomorpha linum</i>	+			+				++	+	+	+	+++	++	++	++	++++	++	++	++
<i>Polysiphonia</i>	++			+++				+++	++	++	++	++++	+++	+++	+++	++++	++++	++++	++++
<i>Ulva lactuca</i>				+				++				+++				+++			
<i>Ectocarpus silicosus</i>	+			+		++		+++	+	+++	+	+++	+	+++	+	++++	+++	+++	+++
Hydrozoaires	++			++				+++	+	+	+	+++	+	++	+	++++	++	++	++
<i>Balanus perforatus</i> :																			
larves (nb/m ²)	6000			9000				17500		900		24000	700	6000	810	31100	3500	15000	3600
adultes (nb/m ²)				150				860				6900	30	120	18	19000	45	110	34
Caprellidae (nb/m ²)	16			18				18				64	40	32	36	78	34	58	36

Pornichet (Loire-Atlantique, France)

C'est un port artificiel de type « fermé », de 9 hectares de plan d'eau communiquant avec la baie de La Baule par une passe de 30 m de large. La capacité d'accueil est de 1 100 bateaux (fig. 3).

Évaluation des teneurs métalliques*Généralités*

Le choix des peintures antisalissures disponible pour la plaisance est vaste, cependant si l'on se réfère à l'enquête de Alzieu *et al.* (1980) sur la côte atlantique Sud, et à celle de Cardinal (1984) en Bretagne Sud en 1983, on peut considérer que 15% des peintures utilisées sont des peintures « bon marché » à base de Cu_2O de type A_2 , 50% des peintures dites « haut de gamme » type A_1 où Cu_2O est associé à des complexes au Pb et Zn, enfin les 35% restant sont des peintures correspondant à la nouvelle réglementation : moins de 3% de composés organo-stanniques associés à des sels de cuivre et à des métaux lourds.

D'après la SOFRAP (1983) la surface de carène d'un bateau de 8 m peut être évaluée à 17 m², et selon nos observations la taille moyenne des bateaux de plaisance est d'environ 8 m.

Calcul théorique

Pour un métal déterminé, on peut calculer la surface de carène moyenne fraîchement recouverte avec une peinture donnée, à une période connue.

Ces surfaces (S_n) estimées sont regroupées dans le tableau 4.

La quantité de métal relarguée $Q(M)$ sera la somme de chacune de ces surfaces multipliées par la vitesse (v_n) de relargage correspondant à l'intervalle de temps écoulé entre le moment où la carène a été peinte et la période concernée (tab. 2).

$$Q(M) = \sum S_n \times v_n.$$

La teneur théorique de ce métal dans l'eau sera obtenue par l'équation suivante :

$$[M] = \frac{1}{2} \times \frac{1}{V} (\sum S_n \times v_n) \times 10^{-3} \mu\text{g/l},$$

Tableau 4

Surface de carène fraîchement peinte en fonction du mois de mise à l'eau (m²).
Area covered with fresh paint according to dates of immersion (m²).

S_n	Mois de mise à l'eau					
	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	
La Trinité	Nombre de bateaux mis à l'eau		220	385	440	55
	Surface de carène totale (m ²)		3 740	6 545	7 480	935
	Surface de carène recouverte par m ²	A_1	1 870	3 272	3 740	467
		A_2	561	981	1 122	140
A_3		1 309	2 290	2 618	327	
Pornichet	Nombre de bateaux mis à l'eau		275	440	330	55
	Surface de carène totale		4 675	7 480	5 610	935
	Surface de carène recouverte par m ²	A_1	2 337	3 740	2 805	467
		A_2	701	1 122	841	140
A_3		1 636	2 618	1 969	327	

où 1/2 : facteur à appliquer puisqu'il y a 2 cycles de marée par jour et que les vitesses v_n sont exprimées en $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$;

V : volume d'eau renouvelé à chaque cycle de marée (le volume d'eau entrant ou sortant est égal au volume d'eau du port car celle-ci a la caractéristique de se renouveler à chaque marée d'après les études hydrologiques communiquées par les deux ports).

Nota : Ce calcul ne tient pas compte de la teneur « naturelle » dans les eaux étudiées.

Nous calculerons M en vives eaux et en mortes eaux afin d'obtenir les valeurs extrêmes des teneurs estimées.

Application à La Trinité-sur-Mer

Le port de La Trinité-sur-Mer est implanté à l'intérieur de l'embouchure de la rivière « le Crac'h » (fig. 3). Le volume d'eau oscillant, varie de 10⁷.m³ en vives eaux à 5.10⁶ en mortes eaux. Comme le volume total de l'estuaire est renouvelé après 2 cycles de marée, on est en présence d'un volume diluant de l'ordre de 2.10⁷ m³.

L'enquête menée pendant une année montre que peu de bateaux restent à flot l'hiver (fig. 4 a, « d ») : de décembre à mars il ne reste qu'environ 300 bateaux à flot, contre 1 100 en juillet et août. Les bateaux sont généralement recouverts de peinture antisalissure avant leur remise à l'eau à la cadence suivante :

Environ 20% en avril, soit 220 bateaux; 35% en mai, soit 385; 40% en juin, soit 440; 5% en juillet, soit 55.

Les pêcheurs professionnels carèment leurs embarcations deux fois l'an, en juin-juillet et en hiver. Ils utilisent un coaltar pour les pontons, plates, chalands et des peintures « bon marché » type A_2 pour les autres bateaux. Les plaisanciers emploient de préférence les peintures de qualité (A_1 - A_3).

Les résultats obtenus par le calcul figurent dans le tableau 5 (les valeurs les plus faibles correspondent aux vives eaux, les valeurs élevées aux mortes eaux où la dilution est moindre).

Pornichet

Nos observations montrent que dans ce port presque tous les bateaux restent à flot; le nombre le plus bas se situe en février (860 bateaux), et le maximum est 1 100 (fig. 4 b, « h »).

Tableau 5

Valeurs extrêmes (V.E./M.E.) des teneurs métalliques relarguées exprimées en µg/l.
Extreme values (spring tide/neap tide) of released metal levels in sea water (µg/l).

	Métaux	Mois					
		Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre
La Trinité	Cu	0,02-0,04	0,14-0,26	0,22-0,46	0,20-0,40	0,12-0,24	0,06-0,12
	Pb × 10 ⁻³	0,12-0,24	0,90-1,80	1,24-2,50	1,20-2,40	0,80-1,60	0,60-1,20
	Zn × 10 ⁻²	0,24-0,50	2,00-4,20	5,04-10,08	3,80-7,64	2,40-4,80	1,20-2,40
Pornichet	Cu	0,45-0,70	1,20-1,80	2,40-3,60	2,80-4,20	1,60-2,30	1,10-1,70
	Pb × 10 ⁻²	0,4-0,6	0,7-1,2	1,3-2,2	1,3-2,3	1,0-1,6	0,6-1,8
	Zn	0,20-0,34	0,38-0,70	0,86-1,26	0,80-1,40	0,45-0,75	0,30-0,50

Le carénage s'effectue généralement dans l'enceinte du port à une fréquence d'environ 25% en mai, soit 275 bateaux; 40% en juin, soit 440; 30% en juillet, soit 330; 5% en août, soit 55.

Le volume total d'eau varie de 666 000 m³ à 432 000 m³ en mortes eaux, et il est renouvelé à chaque cycle de marée.

Dans ces conditions, on peut calculer les quantités de métaux relargués dans l'eau de mer, qui figurent dans le tableau 5.

RÉSULTATS IN SITU

Étude préliminaire

La seule observation visuelle de la flore et faune fixée aux appontements suffit à montrer les différences entre ces deux ports :

— A La Trinité-sur-Mer, toutes les espèces vivantes inventoriées sur le littoral de la Bretagne Sud sont présentes, fixées aux appontements ou colonisant les espèces fixées (tab. 6).

Tableau 6

Principales espèces végétales et animales trouvées en Bretagne Sud.
Main algal and animal species found in South Brittany.

		La Trinité	Pornichet
Chlorophycées	<i>Ulva lactuca</i>	+	+
	<i>Enteromorpha intestinalis</i>	+	+
	<i>Codium fragile</i>	+	
Phéophycées	<i>Ectocarpus siliculosus</i>	+	
	Ectocarpales	+	
	Laminariales	+	
	Fucales	+	
E. Spongiaires		+	
E. Cnidaires	Cl. anthozoaires (Actinies)	+	
E. Annelides	<i>Nereis diversicolor</i>	+	+
E. Mollusques	Cl. gastéropodes		
	<i>Patella vulgata</i>	+	
	Cl. lamellibranches		
	<i>Mytilus edulis</i>	+	
E. Arthropodes	Cl. crustacés		
	<i>Balanus perforatus</i>	+	+
	Malacostracées		
	O. isopodes	+	+
	O. amphipodes	+	+
	F. des gammaridés	+	
	F. des talitridés	+	
	F. des caprellidés	+	
	O. décapodes		
	<i>Palaemon serratus</i>	+	+
E. Tuniciers	Cl. des ascidies	+	+

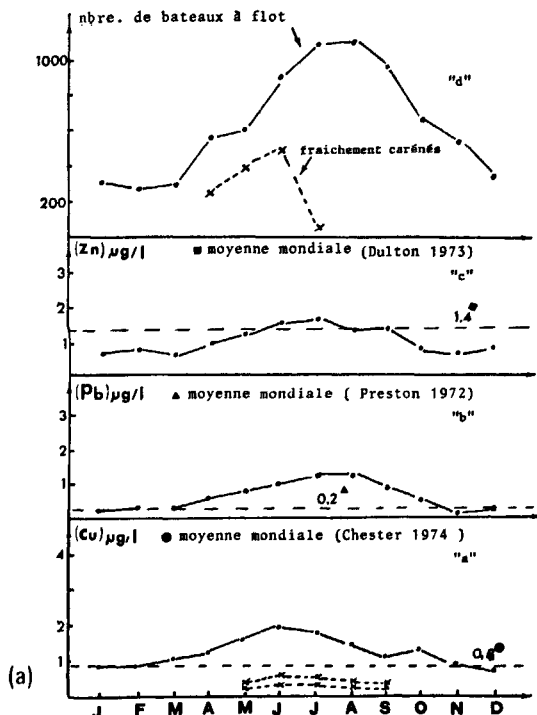
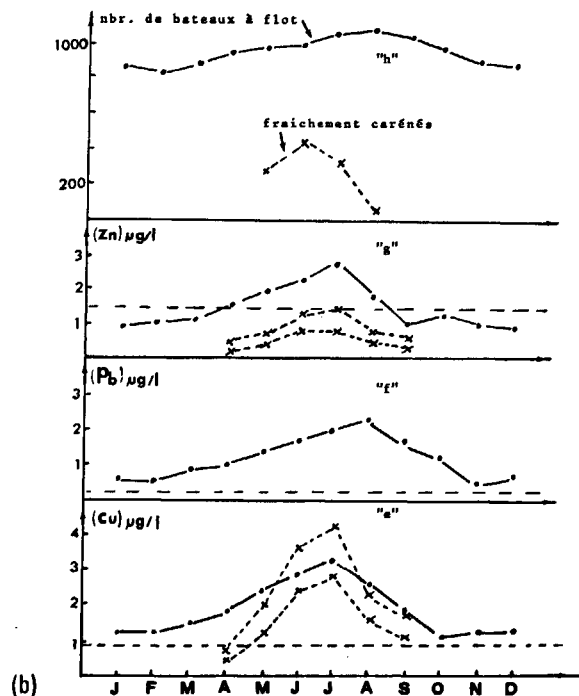


Figure 4

Profils annuels des teneurs métalliques dosées dans l'eau de mer (.—.—) et calculées (x---x---). a) La Trinité-sur-Mer; b) Pornichet (d'après Rondeau, 1980).

Annual profiles of metal levels measured in sea water (.—.—) and calculated (x---x---). a) La Trinité-sur-Mer; b) Pornichet (see Rondeau, 1980).



(b)

Tableau 7

Absorbance des eaux à 400 nm et turbidité en mg/l (matières en suspension inférieures à 63 µm).
Water absorbance at 400 nm and turbidity (suspended material < 63 µm).

Mois	Type de prélèvement Eau distillée	La Trinité		Pornichet	
		Absorbance	Turbidité	Absorbance	Turbidité
Avril	0,000	0,003	6	0,016	44
Mai	0,000	0,005	12	0,015	40
Juin	0,000	0,005	12	0,090	260
Juillet	0,000	0,000	0	0,130	390
Août	0,000	0,003	6	0,330	990
Septembre	0,000	0,001	0	0,230	690
Octobre	0,000	0,003	6	0,060	180

— A Pornichet, la faune et la flore sont beaucoup plus pauvres (tab. 6).

La disparition d'un certain nombre d'espèces est due :

- aux teneurs en métaux plus fortes qu'à La Trinité-sur-Mer,
- à la turbidité plus importante et à la transparence très inférieure, comme le montre le tableau 7 dans lequel nous avons regroupé la charge en MES et l'absorbance à 400 µm des eaux non filtrées. La turbidité des eaux de Pornichet peut être attribuée aux apports argileux de la Loire.

Mode opératoire

Chaque mois, nous avons effectué des prélèvements d'eau, vase, flore et faune dans les deux ports, ainsi que dans une zone témoin exempte de pollution : le golfe du Morbihan.

Les échantillons d'eau ont été analysés par absorption atomique dans un four graphite avec un appareil Phillips du type SP 9 (Frenet, 1981). Les analyses ont été effectuées sur les eaux filtrées.

Résultats des dosages

Ils figurent dans le tableau 8.

Nota : Les résultats des dosages effectués sur les échantillons de vases prélevés à chaque campagne sont très décevants ; il n'y a pas de variation saisonnière évidente.

Tableau 8

Valeurs *in situ* des teneurs métalliques dans les eaux au cours du temps.
In situ metal level values in sea water according to date.

Teneur des eaux en µg/l		Mois											
		Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
Cu	Golfe du Morbihan	0,5	0,5	0,6	0,4	0,7	0,8	0,9	0,8	0,8	0,4	0,7	0,6
	La Trinité-sur-Mer	0,8	0,8	1,2	1,3	1,6	1,9	1,8	1,7	1,5	1,3	0,9	0,7
	Pornichet	1,2	1,2	1,5	1,8	2,4	2,9	3,3	2,6	1,8	1,1	1,2	1,2
	Moyenne mondiale	0,8 µg/l (Chester, Stoner, 1974)											
Pb	Golfe du Morbihan	0,1 µg/l											
	La Trinité-sur-Mer	0,2	0,3	0,3	0,6	0,8	1,0	1,2	1,2	0,8	0,5	0,1	0,2
	Pornichet	0,6	0,6	0,9	1,0	1,4	1,7	2,0	2,3	1,7	1,2	0,3	0,7
	Moyenne mondiale	0,2 µg/l (Preston <i>et al.</i> , 1972)											
Zn	Golfe du Morbihan	0,4	0,6	0,7	0,4	0,4	0,7	0,6	0,3	0,8	0,8	0,6	0,4
	La Trinité-sur-Mer	0,6	0,7	0,6	0,9	1,2	1,5	1,5	1,6	1,3	1,3	0,7	0,8
	Pornichet	0,9	1,0	1,1	1,5	1,9	2,2	2,7	1,8	1,0	1,2	1,0	0,9
	Moyenne mondiale ou ordre de grandeur	1,6 µg/l (Dutton <i>et al.</i> , 1973); 0,3 < < 3 µg/l (Chester, Stoner, 1974)											

Un carottage effectué à La Trinité-sur-Mer montre également une homogénéité de la couche de vase sur 1 m. Ceci peut s'expliquer par les dragages fréquents effectués dans ces ports, au moins 2 fois l'an.

Interprétation

La Trinité-sur-Mer

Le tableau 8 et la figure 4 a montrent que les eaux sont peu polluées par les métaux, grâce à la grande dilution des biocides par l'eau de mer facilement renouvelée par les marées, dans un site largement ouvert.

Les peintures antisalissures ont un effet presque négligeable sur la charge métallique des eaux.

Les teneurs en Cu varient de 0,7 à 1,8 µg/l, et sont donc légèrement supérieures à celles des eaux avoisinantes. La contribution des peintures ne représente d'après la figure 4 a que 1/4 de la charge en Cu au cours des mois les plus critiques.

Les teneurs en Pb sont bien supérieures, elles, à celles des eaux du golfe du Morbihan. Les peintures ne peuvent être responsables que dans une très faible proportion. Le plomb provient très probablement de la circulation automobile, intense de mai à septembre ainsi que des moteurs de bateaux.

Les teneurs en Zn ne diffèrent pratiquement pas de celles des eaux côtières mondiales.

Tableau 9

Teneur en Zn ($\mu\text{g/g}$) de poids sec dans divers organismes marins.
Zn level ($\mu\text{g/g}$) dry weight in some marine species.

Lieu d'origine	Espèces étudiées				
	<i>Balanus perforatus</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Patella vulgata</i>	<i>Nereis diversicolor</i>	<i>Mytilus edulis</i>
Population témoin					
Golfe du Morbihan	19,1	9,0	48	25	41
La Trinité-sur-Mer	70/105	10/50	60	250	140
Pornichet	120/250	35/95	x	1 150	x

Pornichet

Les teneurs métalliques sont ici toutes supérieures à celles des eaux de La Trinité :

Le cuivre varie de 1,1 $\mu\text{g/l}$ à 3,3 $\mu\text{g/l}$, alors que la teneur « normale » serait, d'après Chester et Stoner (1974), de 0,8 $\mu\text{g/l}$. L'augmentation est significative à partir de mars-avril, et semble être due presque exclusivement aux peintures antisalissures. La figure 4 b montre en effet une bonne corrélation entre le calcul théorique et les valeurs *in situ*.

Le plomb, toujours plus abondant qu'à La Trinité, est présent à des teneurs bien supérieures à la moyenne mondiale (0,2 $\mu\text{g/l}$), puisqu'il varie de 0,5 à 2,3 $\mu\text{g/l}$, provient essentiellement du trafic automobile (un immense parking ceinture le port) et des bateaux à moteur, du ponton distributeur de carburant.

Le zinc atteint une concentration de 2,7 $\mu\text{g/l}$ en juillet, et reste plus abondant tout au long de l'année qu'à La Trinité. Sans être alarmantes les teneurs en zinc peuvent être imputées pour 1/3 aux peintures antisalissures de mai à septembre. Le relargage par les appontements flottants en métal galvanisé doit avoir aussi une certaine part de responsabilité. En effet les teneurs trouvées dans les algues et organismes marins fixés sur ces flotteurs sont très supérieures aux teneurs normales de ces organismes (tab. 9).

CONCLUSION

Les teneurs en cuivre, plomb et zinc des eaux de ces deux ports bretons sont différentes malgré des nombres de bateaux très voisins. Ceci provient des conditions de site tout à fait différentes, bien qu'avec des marées identiques :

— port ouvert à La Trinité, très fermé à Pornichet ;

— eaux claires, peu turbides à La Trinité et chargées de vase à Pornichet où l'influence de la Loire est très nette ;

— faune et flore normalement développées à La Trinité et très pauvres à Pornichet, probablement liées à la transparence de l'eau ou à d'autres sources de pollution.

Le calcul théorique montre une assez bonne corrélation avec les observations pour le cuivre et le zinc.

Le plomb fait exception. On ne peut imputer sa présence aux seules peintures. Elle est probablement due au trafic automobile sur les aires de parking ceinturant ces deux ports, à la distribution de carburant et aux moteurs des bateaux, hors-bords notamment.

L'apport théorique en cuivre dû aux peintures antisalissures correspond aux teneurs réelles à Pornichet, où le volume oscillant est de 230 000 m^3 seulement. En revanche, à La Trinité, la dilution est dix fois supérieure, et l'apport dû aux peintures est de l'ordre de 1/5.

L'apport de zinc, à Pornichet, est dû pour 1/3 aux peintures alors qu'à La Trinité, la dilution le rend négligeable.

Ce travail montre que :

— dans un port très fermé, les teneurs en métaux dues aux peintures antisalissures peuvent être prévues par calcul théorique. Elles seront assez sensibles malgré l'effet des marées. On imagine qu'elles puissent facilement atteindre des valeurs toxiques dans les ports de la Méditerranée ;

— dans un port en site ouvert avec marée, les effets du relargage à partir des peintures sont à peine sensibles, le Cu étant le meilleur marqueur.

RÉFÉRENCES

Alzieu C., Thibaud Y., Héral M., Boutier B., 1980. Évaluation des risques dus à l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles, *Rev. Trav. Inst. Pêches Marit.*, **44**, 4, 303-348.

Cardinal P., 1984. Estimation du risque de pollution par les peintures antisalissures dans trois zones conchylicoles du Morbihan, *Thèse Doct. État Pharmacie, Univ. Nantes, France*.

Chester R., Stoner J.H., 1974. The distribution of zinc, nickel, manganese, cadmium, copper and iron in some surface waters from the world ocean, *Mar. Chem.*, **2**, 1, 17-32.

Cox A. J., 1943. Antifouling paints in California, *Bull. Dept. Agriculture, State of California*, **52**, 188-200.

Crisp D. J., 1960. Influence of filming and of surface texture on settlement of marine organisms, *Nature*, **4706**, 9, 119.

Dutton J. W. R., Jefferies D. F., Folhard A. R., Jones P. W. G., 1973. Trace metal in the North Sea, *Mar. Pollut. Bull.*, **4**, 9, 135-138.

Frenet M., 1981. The distribution of Hg, Cd, and Pb between water and suspended matter in the Loire Estuary as a function of the hydrological regime, *Wat. Res.*, **15**, 1343-1350.

Meadows P. S., Williams G. B., 1963. Settlement of *Spirobis borealis* daudin larvae on surfaces bearing films of micro-organisms, *Nature*, **198**, 610-611.

OCDE, 1960. *Catalogue des principales salissures marines*, Vol. 1, 2, 3, 4, 5, OCDE Ed.

Phillip A. T., 1973. Biological indicator organisms monitor metal pollution, *Austral OCCA Process and News*, **1573**, 17-23.

Preston A., Jefferies D. F., Dutton J. W. R., 1972. British Isles coastal waters, *Environ. Pollut.*, **3**, 69-82.

Rondeau A., 1980. *Guide Nautique* (nouvelle édition), Fenwick Ed.

Russel G., Morris O. P., 1970. Copper tolerance in the marine fouling alga *Ectocarpus siliculosus*, *Nature*, **228**, 288-289.

SOFRAP, 1983. Fiches techniques du V.C. 17 M.E.P., Division Marine Améliorateur de Glisse Anti-Fouling, Paris.