

Cuivre
Huîtres
Bassin d'Arcachon
Peintures antisalissures

Copper
Oysters
Arcachon bay
Antifouling paints

Évolution des teneurs en cuivre des huîtres du bassin d'Arcachon : influence de la législation sur les peintures antisalissures

Claude ALZIEU^a, Georges BARBIER^b, Jane SANJUAN^a

^a Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer (IFREMER), Centre de Nantes, BP n° 1049, 44037 Nantes Cedex, France.

^b IFREMER, 66, avenue d'Iéna, 75116 Paris, France.

Reçu le 9/2/87, révisé le 27/4/87, accepté le 4/5/87.

RÉSUMÉ

L'interdiction de l'utilisation des peintures antisalissures à base de tributylétain a entraîné une diminution importante de la contamination en étain du bassin d'Arcachon. Parallèlement, les apports de cuivre ont décuplé à partir de 1982, du fait de l'emploi massif de peintures à base d'oxyde de cuivre. Malgré l'importance de ces apports, l'analyse statistique des données de surveillance de 1979 à 1985 met en évidence une relative stabilité des teneurs en cuivre des huîtres du bassin d'Arcachon.

Oceanol. Acta, 1987, **10**, 4, 463-468.

ABSTRACT

Copper levels evolution in Arcachon bay oysters: role of the regulation on antifouling paints

The ban of tributyltin compounds in antifouling paints induced a strong decrease in the level of tin in Arcachon bay. At the same time, copper inputs have increased tenfold since 1982 owing to the widespread use of paints containing cuprous oxide. In spite of this large input, the statistical analysis of monitoring data (1979-1985) show a relative stability in the copper levels in Arcachon bay oysters.

Oceanol. Acta, 1987, **10**, 4, 463-468.

INTRODUCTION

Les fixations d'organismes vivants sur les parties immergées des coques de bateaux (biosalissures) constituent une gêne importante pour la navigation maritime. La protection des carènes contre les biosalissures est une nécessité pour préserver la manœuvrabilité des navires et éviter la consommation supplémentaire d'énergie due à l'accroissement de la résistance à l'avancement qu'elles occasionnent. Cette protection est réalisée à l'aide de peintures spéciales, « antisalissures », qui agissent en libérant à la surface de la carène une substance toxique qui détruit les organismes sessiles : algues, mollusques, crustacés... L'oxyde cuivreux Cu_2O et les sels de tributylétain (TBT) ont été très largement employés comme matières actives toxiques.

L'emploi du TBT dans les peintures antisalissures destinées aux bateaux de plaisance a fait l'objet d'interdictions : en France dès janvier 1982 et en Grande-Bretagne à partir de janvier 1986. Dans les

deux cas, ces interdictions étaient basées sur les effets néfastes du TBT constatés sur les cultures d'huîtres *Crassostrea gigas* : influence sur le captage du naissain due à la toxicité élevée du TBT pour les larves (His, Robert, 1980; Thain, 1983) et phénomènes d'anomalies de calcification de la coquille chez les adultes (Alzieu *et al.*, 1981; Alzieu, Portmann, 1984). Les mesures prises en France ont entraîné simultanément, une diminution importante de la contamination des zones conchylicoles par l'étain et une amélioration sensible des conditions d'élevage des huîtres, en particulier dans le bassin d'Arcachon (Alzieu *et al.*, 1986). Toutefois, l'absence de peintures de remplacement non toxiques a conduit les usagers à utiliser les formulations à base d'oxyde cuivreux, très largement employées avant l'introduction des peintures à base de TBT.

Nous nous sommes donc préoccupés de vérifier que le remplacement du TBT par l'oxyde cuivreux comme matière active des peintures antisalissures, n'avait pas eu pour conséquence une augmentation des niveaux de cuivre dans les zones conchylicoles.

MÉTHODES

Le bassin d'Arcachon a été retenu comme site d'étude en raison de la coexistence conflictuelle d'activités conchylicoles et nautiques importantes. En effet, le même espace maritime est utilisé pour la production annuelle de 10 à 15 000 t d'huîtres *Crassostrea gigas*, et la navigation en période estivale de plus de 15 000 bateaux. Les infrastructures nautiques, 3 368 places dans 10 ports de plaisance et 4 680 mouillages autorisés (Anonyme, 1984), enserrent les 1 000 ha de parcs ostréicoles. De 1975 à 1982, la production du bassin a été profondément perturbée par l'absence de captage du naissain et l'apparition d'anomalies de calcification imputées à l'utilisation des peintures antisalissures à base de TBT.

L'éventuelle évolution des niveaux de présence en cuivre dans le bassin d'Arcachon peut être estimée à partir des résultats du Réseau National d'Observation (RNO), mis en place par le Ministère de l'Environnement et coordonné par l'IFREMER. Depuis 1979, un échantillonnage trimestriel d'huîtres *Crassostrea gigas* est réalisé en quatre stations, les Jacquets, les Hosses, Comprian et Cap Ferret. La figure 1 montre la position des stations par rapport aux parcs ostréicoles et aux zones de stationnement de bateaux. Deux d'entre elles, Cap Ferret et Les Jacquets, sont situées à proximité de mouillages importants. La station Les Hosses peut être considérée comme zone de référence, en raison de la faible influence du port d'Arcachon sur la qualité des eaux de ce secteur (Alzieu *et al.*, 1986). Les prélèvements et analyses sont effectués selon les méthodes

décrites au « Manuel des Analyses chimiques en Milieu marin » qui servent de méthodes de référence pour le programme RNO. Les teneurs en cuivre dans les organismes sont déterminées par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme, à partir de minéralisats de chairs lyophilisées obtenus par chauffage en milieu acide nitrique – acide sulfurique, dans des réacteurs en téflon (Thibaud, 1983).

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION

Les teneurs en cuivre des huîtres des quatre stations RNO reportées dans le tableau 1 ne mettent pas en évidence des niveaux particulièrement élevés. Ainsi, pendant la période comprise entre 1979 et 1985, les moyennes annuelles pour les quatre sites confondus sont relativement faibles, et varient entre 71,1 et 83,8 mg/kg de poids sec. De plus, le test des rangs appliqué à des échantillons indépendants démontre (tab. 2) que pour la même période, le niveau de présence en cuivre dans les huîtres du bassin d'Arcachon est significativement inférieur à celui des autres zones conchylicoles françaises. Les valeurs moyennes respectives sont de 76,6 et 148,8 mg/kg de poids sec.

L'examen des résultats, station par station, indique des teneurs moyennes de l'ordre de 80 mg/kg de poids sec pour Les Hosses, Comprian et Cap Ferret, associées à une variabilité importante puisque les coefficients de variation sont majoritairement compris entre 25 et 50 %. A la station Les Jacquets, les concentrations moyennes sont faibles (≤ 50 mg/kg) de 1979 à 1981, et

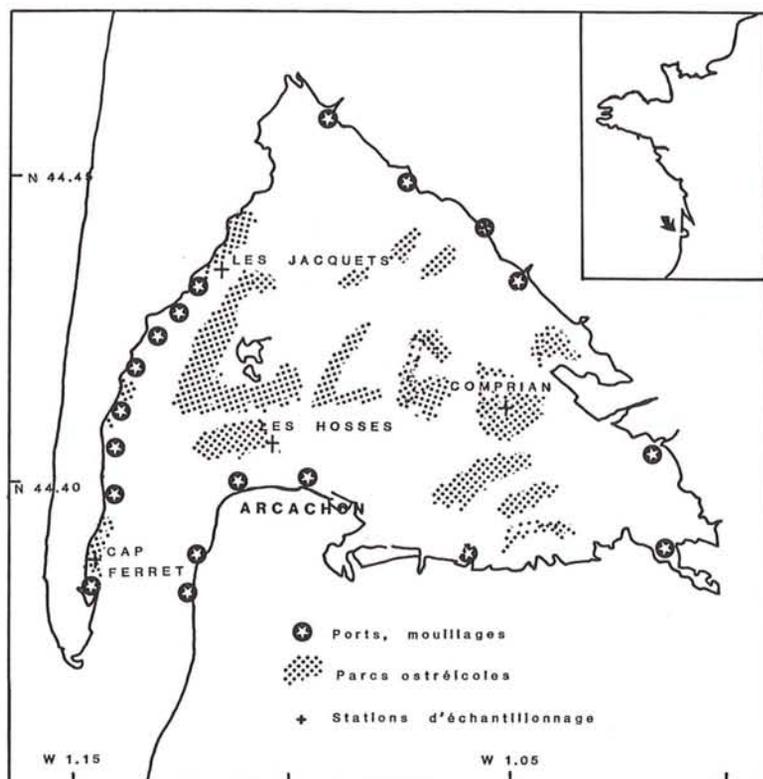


Figure 1
Situation des stations de prélèvement, des parcs ostréicoles et zones de stationnement de bateaux dans le bassin d'Arcachon.
Sampling stations, oysters banks and mooring area localization in Arcachon bay.

Tableau 1

Teneurs en cuivre des huîtres du bassin d'Arcachon — données RNO 1979-1985; n=nombre d'échantillons, \bar{x} =moyenne arithmétique, $s(x)$ =écart type, $s(x)/\bar{x}$ =coefficient de variation.

Copper level in Arcachon bay oysters — RNO data 1979-1985; n=number of samples, \bar{x} =arithmetical mean, $S(x)$ =standard deviation, $S(x)/\bar{x}$ =coefficient of variation.

Années	Stations de prélèvement				Ensemble 4 stations
	Les Hosses	Les Jacquets	Comprian	Cap Ferret	
1979					
n	4	4	3	4	15
\bar{x}	103,7	48,3	81,1	70,1	75,5
$s(x)$	79,5	6,5	27,0	21,9	45,0
$s(x)/\bar{x}$	76,7 %	13,6 %	33,2 %	31,2 %	59,6 %
médiane	—	—	—	—	61,7
1980					
n	4	4	5	4	17
\bar{x}	91,4	50,6	81,4	80,5	76,3
$s(x)$	28,7	3,5	42,2	25,6	31,0
$s(x)/\bar{x}$	31,4 %	6,8 %	51,9 %	31,8 %	40,6 %
médiane	—	—	—	—	60,4
1981					
n	5	4	4	4	17
\bar{x}	80,5	49,5	71,5	76,3	71,1
$s(x)$	21,7	7,5	17,5	7,8	18,6
$s(x)/\bar{x}$	27,0 %	15,2 %	24,4 %	10,3 %	26,2 %
médiane	—	—	—	—	66,2
1982					
n	3	4	1	4	12
\bar{x}	71,3	63,8	88,5	88,4	75,9
$s(x)$	19,7	6,2	—	24,6	19,4
$s(x)/\bar{x}$	27,5 %	9,7 %	—	27,8 %	25,5 %
médiane	—	—	—	—	74,2
1983					
n	2	2	2	2	8
\bar{x}	54,5	69,7	80,6	88,6	73,3
$s(x)$	13,7	0	26,4	36,8	22,5
$s(x)/\bar{x}$	25,2 %	0 %	32,7 %	41,6 %	30,7 %
médiane	—	—	—	—	67,0
1984					
n	4	4	4	4	16
\bar{x}	80,5	83,8	94,8	76,3	83,8
$s(x)$	36,2	41,1	41,7	47,9	38,2
$s(x)/\bar{x}$	45,0 %	49,1 %	44,0 %	62,8 %	45,6 %
médiane	—	—	—	—	81,0
1985					
n	4	4	4	4	16
\bar{x}	78,1	67,7	90,4	83,9	80,0
$s(x)$	28,8	26,3	28,2	27,9	26,3
$s(x)/\bar{x}$	36,9 %	38,8 %	31,2 %	33,2 %	32,9 %
médiane	—	—	—	—	90,5
1979/1985					
n	26	26	23	26	101
\bar{x}	82,3	61,3	83,8	80,0	76,6
$s(x)$	37,4	21,6	29,5	20,0	30,2
$s(x)/\bar{x}$	45,4 %	32,5 %	35,2 %	32,5 %	39,4 %
médiane	79,2	57,5	88,5	79,4	72,3

associées à de faibles coefficients de variation ($\leq 15\%$). A partir de 1982, les teneurs moyennes et les coefficients de variation augmentent pour atteindre en 1984 et 1985 des valeurs comparables à celles des autres sites. Les courbes établies à partir des séries chronologiques de données, telles que reproduites sur la figure 2, permettent de visualiser les fortes variabilités ainsi que la tendance à l'accroissement des teneurs moyennes à la station Les Jacquets à partir de 1982.

Nous avons donc cherché à comparer statistiquement les moyennes des périodes 1979-1981 et 1982-1985, à partir d'une analyse factorielle de la variance après avoir obtenu sa stabilisation par transformation logarithmique des données. Deux facteurs ont été analysés selon les méthodes décrites par Dagnelie (1975) :

- la période de prélèvement, selon deux modalités correspondant l'une à la période avant l'interdiction des peintures à base de TBT (1979/1981), l'autre à la période d'application de la réglementation (1982-1985);
- la saison de prélèvement selon quatre modalités correspondant aux quatre trimestres de l'année.

Les différences entre périodes et entre trimestres de prélèvement, ainsi que l'interaction entre ces deux facteurs, sont jugées significatives avec un risque d'erreur α , lorsque la valeur calculée de F est supérieure à la valeur de F ($1 - \alpha$) donnée par les tables de Snedecor. Le tableau 3, qui présente les résultats de l'analyse pour un seuil de risque de 5 %, met en évidence l'existence d'un effet significatif du trimestre de prélèvement sur les concentrations en cuivre mesurées aux stations

Tableau 2

Comparaison entre les niveaux de présence en cuivre dans les huîtres du bassin d’Arcachon et ceux des autres zones ostréicoles françaises (données RNO 1979-1985, test des rangs : $U_{\text{observé}} = 4,91 > 1,96$).

Comparison between copper levels in Arcachon bay oysters and those in other French oyster-culture areas (RNO data 1979-1985, rank sum test: $U_{\text{observed}} = 4,91 > 1,96$).

Paramètres statistiques	Bassin d’Arcachon (4 points de contrôle)	Autres zones ostréicoles du littoral français (18 points de contrôle)
Nombre de résultats (n)	101	348
Moyenne arithmétique (\bar{x})	76,6	148,8
Écart-type d’échantillons s(x)	30,2	122,6
Coefficient de variation s(x)/ \bar{x}	39,4 %	82,4 %
Moyenne géométrique	71,5	108,8
Médiane	72,3	110,6
Somme des rangs	17 086	83 940

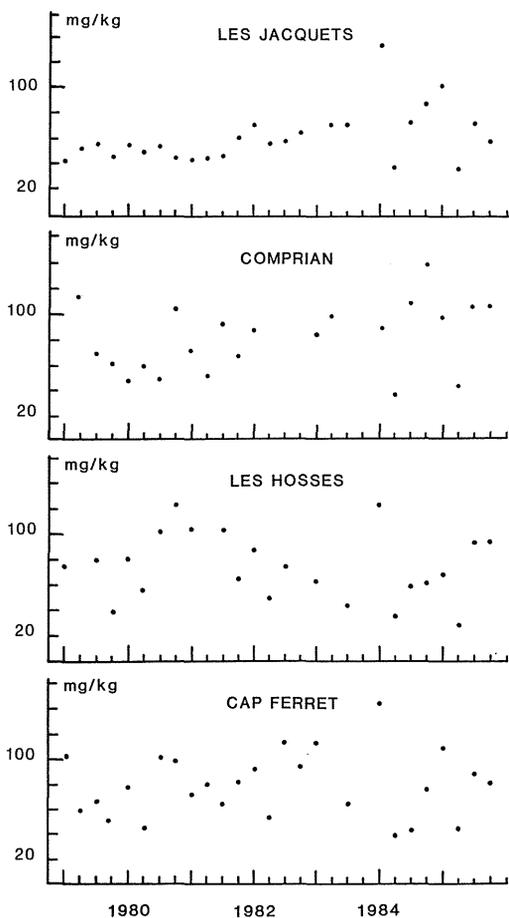


Figure 2
Concentrations en cuivre dans les huîtres du bassin d’Arcachon de 1979 à 1985 (données RNO).
Copper concentrations in Arcachon bay oysters, from 1979 to 1985 (RNO data).

Les Jacquets, Comprian et Cap Ferret, ainsi que l’absence de variations saisonnières à la station de référence Les Hosses. En ce qui concerne les deux périodes de prélèvement, définies par référence à la date d’interdiction d’utilisation des peintures à base de TBT, une différence très hautement significative au seuil de risque de 5 % est observée pour les stations Les Jacquets.

Par ailleurs, il convient de signaler une interaction significative entre facteurs pour deux stations. Ainsi, pour Les Jacquets et Comprian, les différences observées entre trimestres dépendent des périodes de prélèvement, et à l’inverse, pour Les Jacquets, la différence entre les périodes dépend des trimestres.

En conclusion, l’examen des données du RNO montre que les niveaux de présence du cuivre dans les huîtres *C. gigas* du bassin d’Arcachon sont significativement inférieurs à ceux des autres zones conchylicoles françaises. De plus, l’analyse statistique laisse supposer que pour l’une des stations, Les Jacquets, la réglementation relative aux peintures antisalissures a favorisé un accroissement des teneurs en cuivre à partir de 1982. Toutefois, il convient de constater que cet accroissement est limité, puisque pour cette station la moyenne annuelle de 1985 (67,7 mg/kg) est encore inférieure à celle des autres points d’échantillonnage (78,1 à 90,4 mg/kg de poids sec).

DISCUSSION

L’influence des zones portuaires sur les niveaux de présence du cuivre chez les mollusques bivalves est connue. Lors d’un contrôle réalisé en 1981 sur une

Tableau 3

Analyse factorielle de la variance (effectifs inégaux) des teneurs en cuivre des huîtres du bassin d’Arcachon ($\alpha = 5\%$; * significatif; ** hautement significatif; *** très hautement significatif)

Two-way analysis of variance (non orthogonal data) of copper levels in Arcachon bay oysters ($\alpha = 5\%$; * significant; ** highly significant; *** very highly significant).

Sites de prélèvement	Valeurs	Facteur 1 Période	Facteur 2 Trimestre	Interaction entre les facteurs
Les Hosses	Calculée	2,36 = $F_{1,21}(0,861)$	1,59	2,41
	Table	$F_{1,21}(0,95) = 4,33$	$F_{3,21}(0,95) = 3,08$	$F_{3,21}(0,95) = 3,08$
Les Jacquets	Calculée	23,14*** = $F_{1,21}(0,9999)$	4,66* = $F_{3,21}(0,988)$	4,89* = $F_{3,21}(0,99)$
	Table	$F_{1,21}(0,95) = 4,33$	$F_{3,21}(0,95) = 3,08$	$F_{3,21}(0,95) = 3,08$
Comprian	Calculée	1,32	7,32* = $F_{3,18}(0,988)$	3,96* = $F_{3,18}(0,975)$
	Table	$F_{1,18}(0,95) = 4,41$	$F_{3,18}(0,95) = 3,16$	$F_{3,18}(0,95) = 3,16$
Cap Ferret	Calculée	0,44	7,16** = $F_{3,21}(0,998)$	1,26
	Table	$F_{1,21}(0,95) = 4,33$	$F_{3,21}(0,95) = 3,08$	$F_{3,21}(0,95) = 3,08$

trentaine de sites de la côte atlantique, nous avons montré (Alzieu *et al.*, 1980) que la zone d'influence des ports sur les niveaux d'éléments métalliques dans les huîtres était géographiquement plus étendue pour le cuivre et le zinc que pour l'étain. Young *et al.* (1979), considèrent que les niveaux de cuivre dix fois plus élevés dans les moules *Mytilus californianus* des zones portuaires de la côte californienne que dans celles prélevées à l'extérieur de ces mêmes zones, sont à mettre en relation avec l'emploi de 300 000 l de peinture contenant 500 g/l de cuivre. Dans les sédiments du bassin d'Arcachon, Carruesco et Lapaquellerie (1985) ont déterminé un facteur d'enrichissement en cuivre (rapport entre teneur mesurée et teneur de référence du bassin, après normalisation par rapport à l'aluminium) égal à 1,4 dans le port d'Arcachon et inférieur à 1 pour deux stations centrales du bassin : bancs de Mapouchet (0,6) et de l'île aux Oiseaux (0,3).

Toutefois, si la contamination demeure limitée aux aires de stationnement des bateaux, l'étendue de la zone atteinte dépend de l'importance des apports. En 1981, nous avons estimé (Alzieu *et al.*, 1980) à 1,4 t/an la quantité de cuivre introduite dans les eaux du bassin d'Arcachon pour l'utilisation des peintures antisalissures. Cet apport provenait alors de la flottille ostréicole, la quasi-totalité des plaisanciers utilisant des peintures à base de TBT. Les apports ont depuis été augmentés de la part correspondant aux besoins de la navigation de plaisance. Celle-ci peut être évaluée à partir des résultats de l'enquête de fréquentation nautique du bassin que nous avons réalisée en 1981 et qui avait montré que :

- 2 100 bateaux hivernaient de septembre à mars dans les ports de plaisance;
- 7 600 bateaux fréquentaient les mouillages d'avril à juin;
- 8 300 unités occupaient le plan d'eau en juillet et août.

En considérant, de façon moyenne, qu'un bateau nécessite 4 kg/an de peinture à 50 % de cuivre et que la quantité de cuivre introduite dans l'eau est uniformément répartie sur l'année, la contribution de la navigation de plaisance calculée à partir de chacune des périodes ci-dessus s'établit à environ 9 t/an de cuivre. Ceci conduit à estimer les apports en cuivre au bassin d'Arcachon imputables à la protection des carènes, à une valeur comprise entre 10 et 11 t/an, c'est-à-dire environ dix fois plus élevée qu'en 1981.

L'évaluation des effets possibles de ces apports sur l'écosystème, et particulièrement la biomasse d'huîtres, doit prendre en considération le comportement géochimique et biologique du cuivre en milieu marin. En eau de mer, le cuivre se trouve normalement à l'état d'oxydation + 2 sous forme de chlorures, carbonates ou hydroxydes. L'oxyde cuivreux libéré par les peintures antisalissures est oxydé à l'état de carbonate cuivrique basique, peu soluble en eau de mer et qui tend à sédimenter. Bien que difficilement quantifiable, la part du cuivre qui se retrouve à l'état dissous est inférieure aux apports calculés. Ceci est d'ailleurs confirmé par nos observations dans les eaux des ports de plaisance

qui montrent que les teneurs en cuivre n'ont pas augmenté depuis 1982 (Alzieu *et al.*, 1986).

De nombreux travaux ont montré que le cuivre était absorbé à l'état dissous par les huîtres (Thomson, 1983), sélectivement immobilisé par les amœbocytes sanguins (Ruddell, Rains, 1975; Thomson *et al.*, 1985), et stocké principalement dans les branchies et le manteau par complexation avec des substances à bas poids moléculaire telles que homarine et taurine (Howard, Nickless, 1977). Le cuivre accumulé s'élimine très lentement des tissus : *in situ*, Okazaki et Panietz (1981) ont déterminé chez *C. gigas* des 1/2 vies biologiques du cuivre de 49,4 jours dans les branchies, 36,9 jours dans le manteau, 22,7 jours dans les reins et 22,5 jours dans la glande digestive. Ces mécanismes de détoxification permettent à l'huître d'accumuler des quantités importantes de cuivre sans effet apparent pour l'organisme. Ainsi, Thrower et Eustace (1973) ont trouvé dans les huîtres de l'estuaire du Derwent (Australie) des teneurs de l'ordre de 450 µg/g de poids frais qui ne provoquaient pas d'effet néfaste apparent.

En conclusion, nos observations tendent à montrer que l'augmentation considérable des apports de cuivre au bassin d'Arcachon, depuis l'interdiction des peintures à base d'organostanniques, n'a pas entraîné un accroissement corrélatif des niveaux de présence du cuivre dans les huîtres. Cependant, une tendance à l'augmentation a été décelée aux Jacquets; les valeurs obtenues demeurant toutefois faibles et comparables à celles des autres stations de l'échantillonnage. Ceci démontre que, pour les huîtres du bassin d'Arcachon, l'interdiction des peintures à base de TBT a eu pour conséquence une diminution importante de la contamination en étain (Alzieu *et al.*, 1986), ainsi qu'une relative stabilité des niveaux de présence en cuivre.

RÉFÉRENCES

- Anonyme, 1984. Inventaire des secteurs conchylicoles du littoral français, IFREMER, Secrétariat d'État chargé de la Mer, CETE Ouest.
- Alzieu C., Portmann J. E., 1984. The effect of tributyltin on the culture of *C. gigas* and other species, *Proc. 50th annual shellfish conference*, 15-16 May 1984, 87-104.
- 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 Mar.*, **44**, 4, 301-348.
- Alzieu C., Héral M., Thibaud Y., Dardignac M. J., Feuillet M., 1981. Influence des peintures antisalissures à base d'organostanniques sur la calcification de la coquille de l'huître *Crassostrea gigas*, *Rev. Trav. Inst. Pêches Mar.*, **45**, 2, 101-116.
- Alzieu C., Sanjuan J., Deltreil J. P., Borel M., 1986. Tin contamination in Arcachon bay : effects on oyster shell anomalies, *Mar. Pollut. Bull.*, **17**, 11, 494-498.
- Carruesco C., Lapaquellerie Y., 1985. Heavy metal pollution in the Arcachon basin (France) : bonding states, *Mar. Pollut. Bull.*, **16**, 12, 493-497.
- Dagnelie P., 1975. *Théorie et méthodes statistiques*, Les Presses Agronomiques de Gembloux, Belgique.
- His E., Robert R., 1980. Action d'un sel organo métallique, l'acétate de tributyl-étain sur les œufs et larves D de *Crassostrea gigas* (Thurnberg), *Cons. Inter. Explor. Mer, C.M.*, 1980/F, 27.
- Howard A. G., Nickless G., 1977. Heavy metal complexation in polluted molluscs. II : Oysters (*Ostrea edulis* and *Crassostrea gigas*), *Chem. Biol. Interact.*, **17**, 257-263.

Okazaki R. K., Panietz M. H., 1981. Depuration of twelve trace metal in tissues of the oysters *Crassostrea gigas* and *C. virginica*, *Mar. Biol.*, **63**, 113-120.

Ruddell C. L., Rains D. W., 1975. The relationship between zinc, copper and the basophils of two crassostreid oysters, *C. gigas* and *C. virginica*, *Comp. Biochem. Physiol.*, **51 A**, 585-591.

Thain J. E., 1983. The acute toxicity of bis (tributyltin) oxide to the adults and larvae of some marine organisms, *Cons. Inter. Explor. Mer*, C.M., 1983/E, 13.

Thibaud Y., 1983. Dosage de métaux (Cu, Zn, Fe, Pb, Cd) dans les organismes marins par absorption atomique, in : Manuel des analyses chimiques en milieu marin, IFREMER, Bureau National des Données Océaniques, Documentation, Brest, France.

Thomson J. D., 1983. Short term changes in metal concentration in the cultivated Pacific oyster *Crassostrea gigas* Thunberg, and the implication for food standards, *Austr. J. Mar. Freshwater Res.*, **34**, 397-405.

Thomson J. D., Pirie B. J. S., George S. G., 1985. Cellular metal distribution in the Pacific oyster, *Crassostrea gigas* (Thun.), determined by quantitative X-Ray microprobe analysis, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.*, **85**, 37-45.

Thrower S. J., Eustace I. J., 1973. Heavy metal accumulation in oysters grown in Tasmanian waters, *Food. Technol. Austr.*, **25**, 11, 546-553.

Young D. R., Alexander G. V., McDermott-Ehrlich D., 1979. Vessel-related contamination of southern California harbours by copper and other metal, *Mar. Pollut. Bull.*, **10**, 2, 50-56.