
Surveillance continue
et

Mécanismes d'action des polluants

PEINTURES ANTI - SALISSURE

RAPPORT PRELIMINAIRE

Enquête sur la nature des produits et
quantités utilisées en zone conchylicole

Claude ALZIEU

Afin de protéger la coque des navires contre l'attaque de prédateurs, la carène reçoit un revêtement de finition dont le rôle est d'éviter la fixation d'organismes divers : algues, mollusques ... Les produits utilisés pour ce traitement sont, communément dénommés "peintures anti-salissure" ou "anti-fouling" et contiennent des substances toxiques qui se dissolvent peu à peu dans l'eau en constituant au voisinage de la carène une barrière défavorable à la survie des organismes. Cette pratique a pour conséquence l'introduction dans le milieu marin, de manière diffuse et chronique, de substances toxiques dont l'influence sur les biotopes a été très peu étudiée. On peut donc se demander si l'emploi des peintures anti-salissure ne risque pas d'entraîner des perturbations dans l'exploitation des grands bassins conchylicoles où existe une importante flottille d'embarcations professionnelles et de bateaux de plaisance.

A la demande du Comité Interprofessionnel de la Conchyliculture, l'I.S.T.P.M. a programmé dès le second semestre 1980 une étude consacrée à l'évaluation des risques dus à l'emploi des peintures anti-salissure à partir :

- 1°) d'une enquête sur la nature et les quantités de peintures utilisées dans les zones conchylicoles de Sète, Arcachon et Marennes-Oléron,
- 2°) d'expérimentations de laboratoire visant à déterminer la cinétique de relargage dans l'eau des éléments toxiques des peintures (cuivre et organo-stanniques),
- 3°) de tests de toxicité pratiqués sur des larves de mollusques.

Le présent rapport rend compte des résultats des enquêtes effectuées par les Inspections du service des Contrôles et les Laboratoires "Cultures marines et Aménagement du littoral" des zones conchylicoles désignées.

I - GENERALITES

Les différentes formulations de peintures anti-salissure disponibles sur le marché sont toutes constituées par une ou plusieurs matières actives toxiques incorporées dans un liant auquel est additionné un solvant organique volatil qui facilite son application.

1°) Matières actives

On utilise généralement les propriétés toxiques de certains sels métalliques ou de composés organo-métalliques.

Sels métalliques

Les dérivés du mercure et de l'arsenic ont été progressivement abandonnés au profit de l'oxyde de cuivre CuO_2 . Les peintures à base de CuO_2 sont actuellement les plus utilisées et les formulations commerciales en renferment de 30 à 90 % suivant la nature du liant. Les peintures à base de CuO_2 sont généralement connues sous le nom de COPPER-PAINT.

Composés organo-métalliques

D'application plus récente, ils concernent uniquement les dérivés de l'étain et du plomb.

L'action anti-salissure des organo-stanniques dépend de la nature du groupement organique et seuls les dérivés trialkyl, oxyde de tributylétain - TBTO, fluorures de tributylétain TBTF ou de triphenylétain - TBTF₃ possèdent les propriétés toxiques suffisantes. Ils sont utilisés seuls ou en association avec CuO_2 mais dans les deux cas leur concentration n'excède pas 10 % du poids.

Le triphenylalkylplomb, triphenylacétate et triphenylfluorure de plomb ainsi que le tributylacétate de plomb possèdent des propriétés comparables à celles des organo-stanniques mais leur application est encore limitée.

. *Liant insoluble, forte teneur en CuO₂*

CuO ₂	90
colophane	8 à 10
résine vinylique	3 à 8
tricresylphosphate	3

. *Liant insoluble et organostannique*

TBTO	10
résine vinylique	7 à 8
colophane	7
solvants	50

II - UTILISATION DANS LES ZONES CONCHYLICOLES

1°) Commercialisation

L'utilisation des peintures anti-salissure est de caractère général tant pour la protection des coques d'embarcations légères que de bâtiments importants ou de structures flottantes.

Certains types de peinture nécessitent un matériel d'application particulier et sont de ce fait uniquement utilisés par des entreprises spécialisées dans le carénage. Par contre, les petites embarcations, de plaisanciers ou de professionnels, peuvent être traitées manuellement avec des produits traditionnels tels que le COPPER-PAYNT.

La commercialisation des peintures à usage individuel s'effectue par l'intermédiaire de coopératives maritimes ou de drogueries plus ou moins spécialisées, tandis que l'approvisionnement des chantiers navals se fait auprès des fabricants ou des revendeurs.

2°) Quantités

Le nombre de formulations de peintures disponible à la vente dans les zones conchylicoles est très important comme le montre la liste figurant en annexe. Cette diversité associée à la multiplicité des points de vente nous a naturellement conduit à orienter notre enquête vers les utilisateurs plutôt que vers le réseau de commercialisation.

D'une première approche il ressort que les deux grandes catégories d'usagers de la mer que sont les conchyliculteurs et les plaisanciers n'utilisent pas le même type de produits : les embarcations professionnelles étant traitées par du COALTAR (hydrocarbures aromatiques lourds) et des COPPER-PAINT, alors que la préférence des plaisanciers et des chantiers navals va aux organo-stanniques et plus particulièrement au TBT.

MARENNES - OLERON

2 540 ostréiculteurs et 5 300 bateaux de plaisance sont inscrits aux Affaires Maritimes. L'enquête menée auprès de 84 ostréiculteurs a montré qu'ils utilisaient annuellement 500 kg de COALTAR et 700 kg de peinture type COPPER-PAINT. Ceci représente environ pour un mètre de coque un dépôt de 0,7 kg de COALTAR et de peinture.

Sur cette base on peut donc estimer à 15 T de COALTAR et 21 T de COPPER-PAINT la quantité de produits anti-salissure utilisée pour la protection des embarcations ostréicoles.

L'estimation des quantités de peinture employées par les plaisanciers a été calculée de manière moins globale car il convient de tenir compte de la fréquentation du bassin à certaines périodes, mais aussi de la concentration des bateaux dans les zones d'hivernage. En considérant que l'ensemble des plaisanciers utilise des peintures à base de TBT à raison d'une application annuelle de 0,4 kg par mètre de coque, le bilan par secteur s'établit comme suit :

. Chenal et port de Marennes :

hivernage	210 bateaux
chantier naval	30 bateaux de plus de 10 mètres

estimation : 600 kg TBT

. Ensemble de la Seudre :

quelques unités hivernent dans chaque canal soit	
au total	50 unités

une trentaine séjournant à La Tremblade

estimation TBT :	La Tremblade	60 kg
	chenaux	125 kg

- *Le chapus, Bourcefranc, Fort-des-Barques, Saint-Trojan, Le Château-d'Oléron ainsi que les chenaux de Brouage et de Merignac sont presque exclusivement fréquentés par les embarcations ostréicoles.*

estimation TBT : négligeable

- *Boyardville*

170 bateaux de plaisance hivernent dans le bassin,

20 dans le chenal et une centaine dans les chantiers d'entretien où ils sont carénés.

estimation TBT : 900 kg

- *Chenal du Douhet*

hivernage : 100 bateaux

estimation TBT : 200 kg

Selon ces estimations, l'hivernage des bateaux de plaisance dans le bassin de Marennes-Oléron concerne environ 680 unités ce qui correspond à l'emploi de 1 885 kg de TBT y compris celui utilisé par la construction navale. L'apport en TBT imputable à la fréquentation du bassin en période estivale par des embarcations ayant reçu leur carénage à l'extérieur est difficilement estimable. Cependant on peut considérer que cette contribution est faible comparée à celle de bateaux séjournant en permanence dans les eaux du bassin.

On estimera donc à 2 T/an environ la quantité de peinture à base de TBT employée pour satisfaire aux besoins des plaisanciers.

En conclusion la lutte contre les salissures dans le bassin de Marennes-Oléron utilise approximativement :

15 tonnes de COALTAR,

21 tonnes de peinture à base de cuivre,

2 tonnes de peinture à base de TBT.

A R C A C H O N

Les résultats de l'enquête effectuée par le service des Contrôles sur le bassin d'Arcachon souffre d'un manque d'esprit de collaboration de certains utilisateurs et revendeurs de produits anti-salissure. L'estimation qui peut être dégagée pour le moment est de ce fait insuffisamment détaillé et devra faire l'objet d'un complément d'étude.

La majorité des ostréiculteurs interrogés utilisent des peintures à base d'oxyde de cuivre, quelques-uns (0,25 %) emploient également des organo-stanniques TBT ou TPT. Les applications se font généralement une fois par an (93 %) et à toutes les périodes de l'année, c'est-à-dire de janvier à avril (20 %), de mai à août (30 %) et de septembre à décembre (50 %). On notera que la plus grande partie des traitements (70 %) se fait en dehors des périodes de reproduction des huîtres dans le bassin.

L'application s'effectue à terre mais aussi sur les plages ou le domaine public maritime. Par bateau les ostréiculteurs déclarent utiliser :

- . peinture à base de cuivre :
 - 2 kg de COPPER PAINT
 - 4 à 5 kg de peinture "La Précieuse"
- . peinture à base de TBT ou TPT : 3 kg
- . COALTAR : 3 à 4 kg.

Si l'on considère qu'il existe un millier d'embarcations professionnelles dans le bassin d'Arcachon on peut estimer que la consommation globale des peintures anti-fouling par les ostréiculteurs est de l'ordre de

- . 4 T de peintures à base de cuivre,
- . 50 kg de TBT,
- . 600 kg de COALTAR.

Une estimation précise des quantités de peintures employées par la plaisance s'avère délicate compte tenu des difficultés signalées par ailleurs mais aussi en raison de l'imprécision des statistiques de fréquentation du bassin.

Ainsi l'Administration des Affaires Maritimes estime à 20 ha la surface des carènes de bateaux de plaisance sur le bassin d'Arcachon correspondant aux 20 000 unités enregistrées. Ce chiffre est certainement supérieur à la réalité car il représenterait environ l'emploi de 60 T de TBT pour satisfaire à la protection des coques. Une reconnaissance aérienne effectuée le 15 août 1979 a d'ailleurs dénombré avec précision 7 506 bateaux alors que les statistiques indiquaient à la même date 15 000 bateaux immatriculés. A la même période une "enquête plaisance" avait montré que les embarcations autochtones représentaient seulement 13 % de la fréquentation alors que la région bordelaise et le reste de l'Aquitaine y contribuaient respectivement pour 50 et 14 %. On peut donc considérer que plus de la moitié des bateaux de plaisance inscrits sont carénés par leurs propriétaires pendant la morte saison sur les lieux même de l'hivernage. On constate en effet que les ports de plaisance (2 500 places) ne se vident pas complètement et que la totalité des bateaux au corps mort est enlevée en septembre, octobre, pour être immergée à partir de Pâques.

Onze chantiers navals effectuant des opérations de maintenance ont été dénombrés sur les rives du bassin. Les chantiers contactés ont déclaré utiliser entre 100 et 150 kg de peinture à base de TBT, ce qui représente environ 1 500 kg correspondant au traitement de 300 bateaux. Ceci signifierait que la plus grande partie des peintures employées sur le bassin serait le fait de particuliers et non des chantiers navals. Cette observation est confirmée par le fait qu'une droguerie - quincaillerie spécialisée dans les produits marins affirme commercialiser 200 kg de peinture dont 180 à base de TBT et 20 à base de CuO_2 , c'est-à-dire plus que n'en consommerait un seul chantier naval.

A partir de l'ensemble de ces constatations, il semble que l'ordre de grandeur de la consommation de peinture à base de TBT par les plaisanciers soit compris entre 3 et 5 T par an. Une estimation plus précise est en cours à partir d'un complément d'enquête portant entre autre sur l'importance de l'hivernage dans le bassin.

E T A N G D E T H A U

On estime à environ 300 plaisanciers et 700 embarcations professionnelles la fréquentation de l'étang de Thau. Des informations, qu'il convient de confirmer, tendraient à démontrer que pour le moment les peintures à base de cuivre sont utilisées à la fois par les plaisanciers et les professionnels une fois par an.

S'il en était bien ainsi, c'est environ de 3 à 4 tonnes de peinture qui seraient utilisées annuellement par les embarcations fréquentant l'étang.

En conclusion la consommation (exprimée en tonnes) de peinture anti-salissure dans les bassins conchylicoles ayant fait l'objet de l'enquête s'établit comme suit :

	à base de cuivre	à base de TBT
Marennes-Oléron	21	2
Arcachon	4	3 à 5
Thau	3 à 4	-

III - DISCUSSION

Les résultats de cette enquête soulignent les différences de fréquentation touristique entre les zones conchylicoles de Marennes-Oléron et du bassin d'Arcachon. Selon nos estimations les quantités de peintures à base de cuivre sont 10 fois plus importantes que celles à base d'organo-stannique dans le bassin de Marennes-Oléron, alors qu'elles sont du même ordre de grandeur à Arcachon.

En considérant que la totalité des métaux contenus dans les peintures se retrouvent dans les eaux au bout d'une année, les apports annuels dus aux traitements s'établiraient comme suit :

	cuivre (métal) tonnes	TBT (kg)
Marennes-Oléron	7	200
Arcachon	2,6	300 à 500 kg
Thau	2 à 2,6	-

Les organo-stanniques tels que le TBT n'existent pas à l'état naturel et leur utilisation conduit à introduire dans le milieu naturel une substance étrangère. Par contre, le cuivre est véhiculé vers la mer par les eaux de surface et il convient donc de comparer les apports dus à l'usage des peintures anti-salissures à ceux des rivières.

Dans le bassin de Marennes-Oléron on peut estimer à environ 30 à 50 T par an la quantité de cuivre véhiculée par la Charente (débit 300 à 500 m³/s, teneur en Cu 5 ng/l) alors que la Seudre en apporterait nettement moins c'est-à-dire de l'ordre de 1 à 2 tonnes, (débit 1 à 10 m³/s teneur en Cu 10 ng/l).

Ces résultats pourraient laisser croire que la contribution des peintures anti-salissure aux apports métalliques dans les bassins conchylicoles est importante tant en ce qui concerne le cuivre que les organo-stanniques.

Cependant, il convient de tenir compte d'un ensemble de phénomènes physicochimiques qui rendent un tel bilan très peu réaliste. En effet, le devenir des constituants des peintures dans le milieu marin dépend à la fois de la cinétique de relargage à partir du film et des réactions d'oxydation, d'hydrolyse ou de chélation avec les substances présentes dans l'eau de mer.

La quantité de matière active qui est journalièrement dissoute à partir d'une surface déterminée n'est pas constante au cours du temps : elle est très élevée peu de temps après l'application du revêtement et diminue considérablement par la suite en restant au-dessus d'un seuil considéré comme indispensable à l'action recherchée. Ce seuil est de l'ordre de 5 à 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ et par jour pour les peintures à base de CuO et de 1 à 2 pour les organo-stanniques. Ceci signifie donc que l'activité anti-salissure disparaît avant que le film de peinture n'ait relargué la totalité des matières actives qu'il contenait.

L'étude du devenir de l'oxyde de cuivre dans l'eau de mer a montré qu'il se transformait en un mélange de sels et hydroxydes de cuivre qui ne présentent plus le caractère toxique de CuO et dont la solubilité dans l'eau est faible. De plus l'aptitude du cuivre à se fixer sur les argiles ou les molécules organiques naturelles, telles que les acides humiques, constitue un mécanisme de piégeage de cet élément dans les sédiments.

Les recherches sur le devenir des trialkylétains est plus récente mais tendraient à démontrer que ces substances sont peu stables en milieu marin et facilement hydrolysables en particulier sous exposition aux rayonnements UV.

Une interprétation plus détaillée des apports métalliques dus à l'usage des peintures anti-salissure ainsi que l'évaluation des risques qu'il présente pour les activités conchylicoles, sera dégagée à partir des résultats des travaux en cours, qui devraient être achevés à la fin du premier semestre 1981.