

EVALUATION DES RISQUES DUS A L'EMPLOI DES PEINTURES ANTI-SALISSURES DANS LES ZONES CONCHYLICOLES

par Claude ALZIEU, Yves THIBAUD, Maurice HÉRAL et Bernard BOUTIER

Résumé

Les embarcations qui fréquentent les zones conchylicoles sont protégées contre les salissures biologiques par des peintures diffusant dans l'eau des substances toxiques telles que : oxyde de cuivre et dérivés organo-stanniques. Après avoir estimé l'importance des apports en cuivre et en organo-stanniques dans les bassins de Marennes-Oléron et Arcachon (Atlantique) et dans l'étang de Thau (Méditerranée), leur influence sur le captage de naissain est discutée en fonction des données démontrant la toxicité du tributylétain pour les larves D des huîtres *Crassostrea gigas*. Des expérimentations de laboratoire ont montré que le tributylétain peut provoquer un feuilletage caractéristique de la coquille et contribuer à un enrichissement des tissus en étain qui interfère sur le métabolisme du cuivre et du zinc. En milieu naturel, l'influence de la proximité d'un port de plaisance sur la croissance et les anomalies de calcification des coquilles des huîtres vivant sur parc a été démontrée. Les auteurs considèrent que l'usage des peintures à base d'organo-stanniques pour la protection des carènes de navires circulant dans des baies fermées ou semi-fermées est incompatible avec la culture de l'huître *Crassostrea gigas* dans ces régions.

Abstract

The boats cruising in the growing oyster areas are protected against biofouling by paints which release in water toxic compounds as copper oxide and organotins. After an estimation of the inputs of copper and organotins in the "Marennes-Oléron", Arcachon (Atlantic) and Thau (Mediterranean sea) areas, their influence on the larvae fixation is discussed taking in account the tributyltin toxicity against D larvae of *Crassostrea gigas*. Laboratories experiments have demonstrated that tributyltin is able to produce characterised malformation of the shell and increase tin level in tissues interfering with copper and zinc metabolism. In the field the influence of yacht ports on growth and malformation shell of oysters beds, had been demonstrated. The authors think that the use of organotin based antifouling paints in close or semi-close bay is incompatible with *Crassostrea gigas* production.

Introduction.

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, communément dénommés « peintures anti-salissures » ou « anti-fouling », 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-salissures 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.

À la demande du Comité interprofessionnel de la Conchyliculture, une étude a été consacrée à l'évaluation des risques écotoxicologiques dus à l'emploi des peintures anti-salissures. Pour ce faire, une recherche bibliographique approfondie, sur la nature et le mode d'action des matières actives contenues dans les peintures, a été complétée par :

une enquête sur la nature et les quantités de peintures anti-salissures employées dans les zones conchylicoles de Marennes-Oléron, Arcachon et Sète ;

l'étude en laboratoire de la cinétique de dissolution dans l'eau des éléments toxiques contenus dans deux peintures à base d'oxyde cuivreux ;

un inventaire des niveaux de contamination par les métaux des mollusques vivant à proximité de zones portuaires ;

une étude sur le terrain et en laboratoire de l'action de l'oxyde de tributylétain sur la calcification des coquilles d'huîtres *Crassostrea gigas*.

A. - Les peintures anti-salissures

I. — Le problème des salissures biologiques.

Les salissures biologiques sont le résultat de la fixation d'organismes marins sur un support solide immergé qu'ils tendent à coloniser. On dénombre actuellement plus de 4 000 espèces responsables des salissures sur les coques des navires, parmi lesquelles figurent des microorganismes (bactéries), des végétaux (diatomées, entéromorphes) et une multitude d'animaux divers tels que cirripèdes, polychètes, ascidies, bryozoaires, spongiaires.

Parmi ces organismes, les cirripèdes, et plus particulièrement les balanes, ont la réputation d'être très fermement fixés. Les travaux de SAROYAN (1968), SAROYAN *et al.* (1968) ont montré qu'ils peuvent s'accrocher sur un support se déplaçant à la vitesse de 0,5 nœud, grâce à un puissant mouvement de succion qui est ensuite consolidé par la sécrétion d'un ciment leur permettant de résister à un courant de 3,6 nœuds (186,4 cm/s). De même les serpules tubicoles, que l'on rencontre fréquemment sur les hélices des bateaux, peuvent adhérer à une surface en mouvement tant que la vitesse n'excède pas 1 nœud.

Les salissures biologiques peuvent être à l'origine d'importants dommages ou entraves aux activités maritimes, en particulier en raison :

de la perte de vitesse des navires, estimée dans certains cas entre 0,5 et 1 nœud. Selon EVANS (1970), elle serait de 0,15 nœud pour un navire de 80 000 t ;

de la surconsommation de carburant due à l'augmentation des forces de frottement ;

du développement des points de corrosion ;

de l'augmentation du poids des bouées et des équipements flottants ;

du rétrécissement des canalisations entraînant une perte de charge importante lors du pompage et constituant un écran thermique diminuant l'efficacité des échangeurs.

Selon PHILLIP, 1973 (*in* EVANS et SMITH, 1975), les dommages causés à l'économie maritime mondiale par les salissures s'élèveraient à 1 milliard de dollars (5 milliards de francs) par an.

Pour limiter ces effets néfastes, divers procédés ont été étudiés tels que l'introduction de toxiques (chlore) dans les eaux circulant dans des canalisations, le décrochement des dépôts par ultra-sons, mais la protection des coques de navire est généralement assurée par un revêtement spécial qui, par libération de substances toxiques, empêche la fixation des organismes.

II. — Composition des peintures anti-salissures.

Les différentes formulations de peintures anti-salissures disponibles sur le marché sont toutes constituées par une ou plusieurs matières actives toxiques incorporées dans un liant, auxquelles sont additionnés un solvant organique volatil qui facilite l'application et divers adjuvants qui assurent la cohésion et la pigmentation du film protecteur.

1. Les matières actives.

Les substances susceptibles d'être des agents anti-salissures efficaces, c'est-à-dire possédant à la fois une action létale à faible concentration pour un grand nombre de végétaux et animaux et une solubilité convenable en eau de mer, sont peu nombreuses. Les propriétés toxiques et physico-chimiques des oxydes métalliques et des dérivés organiques de certains métaux sont à la base de leur très large utilisation dans le domaine des peintures anti-salissures. Certaines formulations renferment également des biocides organiques en association avec divers sels métalliques.

a) Les oxydes métalliques.

Les dérivés du mercure et de l'arsenic ont été progressivement abandonnés au profit de l'oxyde cuivreux (Cu_2O). Les peintures à base de cuivre renferment en moyenne environ 40 % de Cu_2O , mais certaines formulations particulièrement chargées peuvent en contenir jusqu'à 90 %. Les produits récents tendent de plus en plus à associer Cu_2O à des agents dont la toxicité est nettement plus élevée, ce qui permet d'augmenter la durée de l'efficacité. L'oxyde cuivreux présente l'inconvénient d'être une cause de corrosion importante lorsqu'il est appliqué sur des coques métalliques. L'adjonction de certains sels de zinc (chromate basique, tétraoxychromate), de plomb et d'aluminium tend à limiter ce phénomène (RASCIO, 1968 ; anonyme, 1978 a).

b) Les composés organo-métalliques.

Les recherches, entreprises pour obtenir des peintures sans action corrosive sur les coques métalliques et efficaces pendant des durées excédant une année, ont abouti à l'emploi de dérivés organiques du plomb et de l'étain.

Les trialkylplomb et triarylplomb possèdent des propriétés anti-salissures intéressantes, mais leur application est encore limitée en raison de leur toxicité élevée pour les mammifères. GUILLEN *et al.* (1968) ont montré que les acétates et les laurates de tributylplomb et de triphénylplomb pouvaient être efficacement associés à l'oxyde cuivreux. Lorsqu'ils sont utilisés seuls, l'activité des acétates d'organo-plomb dépend de la nature du liant : le substituant aryl donne les meilleurs résultats dans les peintures vinyliques standards alors que le substituant alkyl est le plus efficace dans les peintures à haute teneur en résine. Dans tous les cas, les composés organiques du plomb sont plus efficaces que l'oxyde cuivreux.

Si l'incorporation des organo-stanniques dans les peintures anti-salissures est d'origine récente, l'utilisation de leurs propriétés fongicides en agriculture (Brestan, Plictran) et pour la protection des bois en association avec les hydrocarbures aromatiques chlorés est relativement ancienne. Ils font actuellement l'objet de nombreuses applications industrielles (SMITH et SMITH, 1975 ; THUST, 1979) et prophylaxiques dont :

la stabilisation des matières plastiques halogénées, mais leur prix de revient élevé limite leur emploi aux matériaux pour lesquels la transparence est une qualité essentielle ;

la catalyse des opérations de vulcanisation des silicones à température ambiante et de fabrication des polyuréthanes ;

l'élimination des boues dans l'industrie du papier ;

la lutte contre les bilharzioses dans les pays tropicaux (DESCHIENS *et al.*, 1966) ;

la désinfection des locaux (staphylocoques) en association avec le formol et les ammoniums quaternaires ;

le contrôle du développement des microorganismes dans les stockages souterrains de gaz ;

la lutte contre l'encrassement des réfrigérants à l'eau de mer à raison de concentrations de l'ordre de 1 ppm (KING, 1979)...

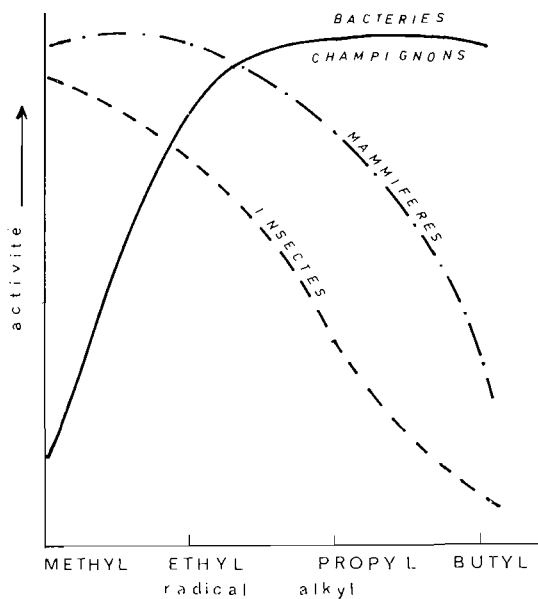


FIG. 1. — Toxicité des acétates de trialkylétain selon la nature du groupement alkyl (d'après EVANS et SMITH, 1975).

l'oxyde de cuivre, comme le montre le tableau 1. On remarquera également que les trialkylétains sont très toxiques pour les mollusques et en particulier pour les balanes. Le tributylétain qui est à la fois bactéricide, anti-cryptogamique et molluscicide est de ce fait largement utilisé sous forme d'oxyde (TBTO) ou de fluorure (TBTF) dans les peintures anti-salissures à base d'organo-stanniques.

En 1975, on estimait à 25 000 t la production mondiale d'organo-stanniques dont 17 000 t étaient employées pour la stabilisation des matières plastiques. Parmi le grand nombre de dérivés existants, seuls les trialkyl et triarylétaïn, sous forme d'oxydes, d'halogénures ou d'acétates, sont suffisamment toxiques pour être utilisés comme matière active des peintures anti-salissures. C'est la nature du groupement alkyl qui détermine la toxicité des trialkylétaïn. La figure 1 montre que le tributylétain présente de meilleures propriétés bactéricides et anti-cryptogamiques que ses homologues dont le groupement alkyl possède 1, 2 ou 3 atomes de carbone. La nature du substituant inorganique, oxyde, fluorure, acétate, intervient dans la solubilité du produit en milieu aqueux, donc agit sur la vitesse de dissolution de la matière active. Les halogénures et acétates de trialkylétaïn qui tendent à former des liaisons intermoléculaires sont moins solubles que les oxydes.

L'activité anti-salissure des organo-stanniques est dans l'ensemble du même ordre de grandeur que celle des dérivés organiques du plomb et du mercure, mais nettement supérieure à celle de

Matières actives	Concentrations actives (ppm)			
	Algues		Balanes	
$R_3 Sn X$	0,01	5	0,1	— 1
$R_3 Pb X$	0,1	— 1	0,1	— 1
$R Hg X$	0,1	— 1	0,1	— 1
Cu_2O	1	— 50	1	— 50

TABL. 1. — Comparaison des activités anti-salissures de diverses matières actives (R = substituant organique ; X = radical inorganique) d'après EVANS et SMITH (1975).

c) *Les biocides organiques.*

Certains composés aromatiques, à fonction phénol ou thiol, sont parfois associés aux matières actives classiques Cu_2O et TBTO. Les polychlorobiphényles (PCB), qui furent employés à une certaine époque, sont actuellement prohibés en raison de leur effet néfaste sur l'environnement, mais certaines formulations renferment encore en petite quantité du DDT.

2. Les liants.

Ils ont pour fonction principale d'assurer à la surface de la carène un film continu à partir duquel les matières actives diffusent dans l'eau. Selon le degré de solubilité du liant dans l'eau, la concentration en matières actives dans la couche d'eau située à proximité de la surface de la coque sera plus ou moins élevée, et l'épuisement du film de peinture plus ou moins rapide. La solubilité du liant conditionne à la fois le choix des matières actives et la durée de l'action anti-salissure. De manière schématique, on distingue deux types de liants :

les liants solubles utilisés dans les peintures à base du Cu_2O et la plupart du temps constitués par de la colophane, substance récupérée lors de la fabrication de la pâte à papier à partir de bois résineux. La colophane est un mélange d'acides résiniques solubles dans l'eau seulement sous forme de résinates de sodium ;

les liants insolubles à base de polymères de synthèse (polychlorure de vinyle, résines...) ou d'élastomères possédant une bonne résistance à l'abrasion mécanique, ce qui accroît la durée de vie de la peinture.

3. Les adjuvants.

Des solvants tels que xylène, white spirit, naphta, sont incorporés aux peintures pour en faciliter l'application. Leur volatilité élevée permet un séchage rapide de la couche anti-salissure et réduit à quelques heures le temps nécessaire avant la remise à l'eau. Des oxydes de fer, zinc et titane, sont également utilisés pour assurer la pigmentation des peintures et faciliter la diffusion de certains éléments toxiques. Des agents épaississants ou gélifiants peuvent également être introduits dans les formulations afin d'en faciliter le conditionnement.

4. Les formulations commerciales.

Il existe un grand nombre de formulations expérimentales et commerciales qui se distinguent tant par la nature des matières actives et des liants, que par la composition pondérale de leurs différents constituants. Les recherches sur l'utilisation des organo-stanniques dans le domaine des peintures anti-salissures ont abouti à la fabrication de nouvelles formulations obtenues à partir de :

l'addition de TBTO et TBTF à des peintures traditionnelles à base de Cu_2O en vue d'en prolonger la longévité. Ces formulations renferment de 1 à 5 % de TBTO ou 5 à 10 % de TBTF et 20 à 50 % de Cu_2O ;

l'inclusion d'organo-stanniques dans les élastomères pour obtenir un taux de lixiviation mieux approprié ;

la réalisation de polymères organo-stanniques par copolymérisation de l'acrylate ou méthacrylate de tributylétain avec du chlorure de vinyle. EVANS et SMITH (1975) indiquent que le polymère organo-stannique qui représente 30 à 50 % en poids du polymère total doit être associé à un herbicide tel que l'amétryne à raison de 5 à 10 %. Un film de 100 à 120 μm d'épaisseur réalisé avec ce type de formulation serait actif pendant une période supérieure à trois ans.

L'importance relative d'utilisation de ces différentes formulations est très variable suivant les caractéristiques intrinsèques des coques et installations à traiter. Le tableau 2 adapté de

CROQUETTE (1976) donne un aperçu général des différents types de formulations et de leur utilisation.

Matières actives		Liant	% d'utilisation approximatif
Nature	% en poids		
Cu ₂ O	30 à 50	“ Conventionnel ” Colophane + huiles naturelles modifiées + résines synthétiques + coal tar	20 à 30
	30 à 60	Vinylique + colophane Caoutchouc chloré	
	80 à 90	Copolymère vinylique	
Cu ₂ O + TBTO ou TBTF	30 à 40 1 à 5 5 à 10	Caoutchouc synthétique Caoutchouc chloré Vinylique	60 à 70
TBTF	10 à 15	Caoutchouc chloré ou autre liant insoluble	inférieur à 10

TABLE. 2. — Compositions-types de formulations de peintures anti-salissures et pourcentages approximatifs d'utilisation.

La composition centésimale détaillée des formulations n'est que rarement diffusée par les fabricants. On connaît cependant celles qui, couvertes par des licences d'exploitation, ont été utilisées par l'U.S. Navy et dont l'oxyde cuivreux constituait la principale matière active. La composition de quelques-unes de ces formulations est indiquée ci-après.

15 RC COAL TAR ROSIN (1935)		FORMULA 134 (1960) MIL - P - 22299	
Oxyde de zinc	26,9 % poids		
Silice	8,8		
Silicate de Mg	8,2		pour surfaces caoutchoutées et dômes métalliques des sonars
Cu ₂ O	16,4	Cu ₂ O	52,2 % poids
Hg ₂ O	5,1	Colophane	2,4
Colophane	28,0	Polyisobutylène	3,3
Coal tar naphta	5,3	Xylène	42,1
Coal tar	0,7	Inhibiteur de corrosion	< 0,005
Huile de pin	0,6		

FORMULA 121/63 (1963) MIL - P - 15931 B		FORMULA 105	
Cu ₂ O	70,4 % poids	Colophane	21,3 % poids
Résine vinylique	2,7	Huile de poisson	9,1
Colophane	10,5	Zinc stearate	1,4
Tricrésylphosphate	2,4	Cu ₂ O	45,4
Xylène	5,6	Magnésium silicate	4,3
Méthylisobutylcétone	8,1	Solvant naphta	18,5
Agent anti-massant	0,3		

D'après CROQUETTE (1976), les formulations type à base d'organo-stanniques renferment :

TBTO	10,1 % poids
Copolymère vinylique	7,6
Colophane	6,8
Tricrésylphosphate	1,1
TiO ₂	13,3
Talc	8,9
Bentonite	1,1
Solvants	51,1

III. — Mécanismes d'action.

L'efficacité des peintures anti-salissures est le résultat de la succession de phénomènes physiques (dissolution, diffusion), chimiques (oxydation, dégradation) et biologiques (toxicité aiguë). Les peintures anti-salissures agissent en formant à la surface de la coque une barrière toxique constituée par une mince couche d'eau renfermant les matières actives apportées par dissolution, diffusion et érosion du film protecteur déposé sur la carène. L'efficacité de cette barrière se

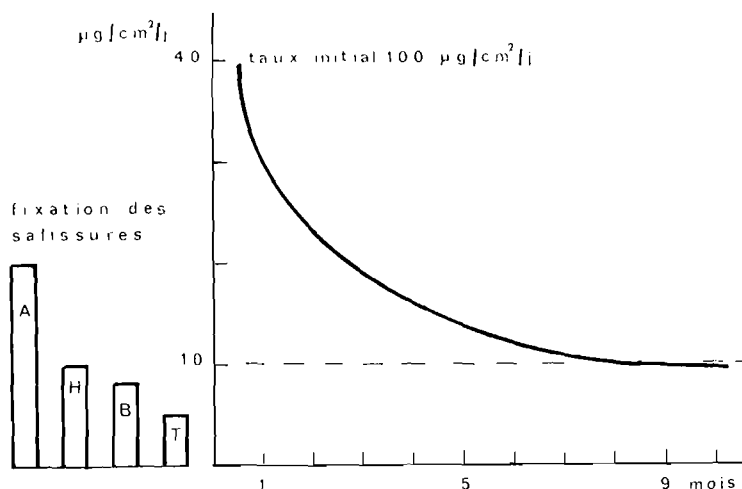


FIG. 2. — Courbe théorique d'évolution du taux de lixiviation d'une peinture à base de Cu₂O et domaine de fixation des salissures : algues (A), hydrozoaires (H), balanes (B) et de tous types (T).

maintient tant que la concentration en matières actives dépasse le seuil létal pour les espèces les plus résistantes. Ceci implique un apport constant de toxiques pour empêcher une diminution de la concentration due à la dilution et à la destruction des matières actives par oxydation ou divers autres processus de dégradation. On détermine donc la quantité de matière active restituée

quotidiennement par une surface déterminée de peinture et que l'on appelle « taux de lixiviation ». Diverses études ont montré que les peintures étaient actives si le taux de lixiviation exprimé en $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$ était égal ou supérieur à 1 pour celles à base d'organo-stanniques et 10 pour celles à base de Cu_2O (DE WOLF et VAN LONDEN, 1966).

La longévité des films est donc fonction de la quantité de toxique contenue dans les formulations et de la capacité du liant à assurer un taux de lixiviation aussi voisin que possible de 1 ou de 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$ selon le cas. Dans la pratique, il est très difficile de contrôler suffisamment les phénomènes de diffusion pour parvenir à un tel résultat. Généralement, le taux de lixiviation est dès le départ nettement plus élevé que nécessaire, puis décroît progressivement comme le montre la figure 2 pour une peinture à base de Cu_2O .

Le mécanisme d'action des peintures conduit donc à une dépense inutile d'une fraction importante de matières actives en raison d'un taux de lixiviation à la fois excessif et insuffisant, respectivement des films récents et trop anciens. Les recherches en cours tendent à optimiser l'utilisation des toxiques incorporés dans les formulations, pour prolonger la durée de vie des films protecteurs.

IV. — Ecotoxicité des composants des peintures.

L'introduction d'une substance toxique en milieu marin peut avoir pour résultat de détruire massivement et à court terme des espèces sensibles (toxicité aiguë), perturber les mécanismes biologiques (métabolisme, reproduction) par ingestions répétées de doses sublétales (toxicité chronique) et provoquer la contamination des organismes dans lesquels cette substance peut être accumulée entraînant des lésions vitales ou les rendant ainsi impropres à la consommation.

L'importance de ces effets nocifs est d'autant plus grande que le toxique en cause n'est pas susceptible d'être détruit rapidement sous l'action des microorganismes ou de différents facteurs physico-chimiques. L'évaluation des risques que peut présenter pour la survie des organismes l'introduction de substances nocives dans le milieu comporte obligatoirement l'examen de leurs différentes formes de toxicité, de leur aptitude à la dégradation en milieux aqueux et à l'accumulation dans les organismes vivants.

1. Toxicité.

Comme nous l'avons vu par ailleurs, les peintures renferment un grand nombre d'adjuvants aux fonctions diverses, dont on peut supposer que leur toxicité intrinsèque est faible mais dont on ignore les effets de synergie ou potentialisation sur les matières actives toxiques. Nous examinerons donc successivement la nocivité des matières actives et celles de deux adjuvants : oxyde de zinc et colophane.

a) Sels de cuivre.

Le cuivre est l'un des 24 éléments indispensables à la vie d'un grand nombre de végétaux et animaux marins, et chez l'homme une alimentation carencée en cuivre peut être à l'origine de maladies graves. En tant qu'élément de transition, il peut former des complexes avec certaines protéines donnant ainsi des métalloprotéines dont les propriétés sont liées à la présence des atomes de cuivre. Parmi les plus connues figure l'hémocyanine, constituant important du sang des huîtres et de certains invertébrés. Les propriétés chimiques de l'hémocyanine sont étroitement liées à la nature de la protéine, mais son rôle dans le transport de l'oxygène est dû aux atomes de cuivre du groupe prosthétique. La formation de complexes avec des macromolécules organiques peut également être à l'origine d'effets nocifs soit par biosynthèse de protéines dénaturées soit par inhibition de l'activité de certains enzymes.

La toxicité du cuivre vis-à-vis des organismes marins dépend des espèces considérées, de la salinité de l'eau de mer, de la solubilité des sels de cuivre et de leur état physique (particulaire, colloïdal, dissous) ainsi que du degré d'oxydation et de complexation du cuivre. Les oxydes de

cuiivre CuO et Cu₂O sont très peu solubles en milieu aqueux et toxiques pour les mollusques à des concentrations de l'ordre de 1 à 2 mg/l (FLOCH *et al.*, 1964). De façon générale, la toxicité est plus élevée pour le cuiivre à l'état d'oxydation +1 et diminue dans l'ordre pour les états +2 et 0. Les anions associés au cuiivre peuvent influencer la toxicité qui décroît généralement dans l'ordre acétates, chlorures, sulfates, carbonates.

La synthèse des données bibliographiques effectuée par LEWIS et CAVE (1979) montre que le cuiivre peut inhiber la croissance du phytoplancton à des concentrations comprises entre 4 µg/l (*Chlorella vulgaris*) et 600 µg/l (*Dunaliella tertiolecta*). L'activité photosynthétique peut être bloquée à partir de 50 µg/l chez *Chlorella pyrenoidosa*, et des lésions visibles apparaissent chez les macroalgues à partir de 100 µg/l. Chez les crustacés, les larves sont nettement plus sensibles que les adultes, les doses létales 50 % en 48 h sont respectivement de 0,6 et 109 mg/l pour le crabe *Carcinus maenas*, 0,3 et 29,5 mg/l pour la crevette *Crangon crangon* et de 0,1 à 0,3 mg/l pour la larve du homard *Homarus gammarus*.

Les effets du cuiivre sur les larves des mollusques de culture, huîtres et moules, ont été largement étudiés. PRYTECH (1931, 1934) in LEWIS et CAVE (1979) considère que la fixation des larves de l'huître américaine *Ostrea virginica* est déclenchée par l'ingestion de cuiivre sous forme colloïdale. La fixation est optimale quand le milieu renferme des concentrations élevées de cuiivre (0,05 à 0,6 mg/l) qui sont généralement considérées toxiques pour les larves.

CALABRÈSE *et al.* (1973) ont étudié la toxicité de divers chlorures métalliques pour les embryons de l'huître américaine *Crassostrea virginica*. Le chlorure cuiivrique CuCl₂ · 2 H₂O est sans effet à la concentration de 0,08 mg/l ; les doses létales 50 % (CL 50) et 100 % sont respectivement de 0,103 et 0,13 mg/l. En fonction de sa CL 50, ces auteurs classent le cuiivre dans la liste des métaux les plus toxiques (Hg = 0,0056 ; Ag = 0,0058 ; Zn = 0,31) alors que le nickel (1,18), le plomb (2,45) et le cadmium (3,8) sont considérés comme relativement toxiques. Pour la même espèce, LEWIS et CAVE (1979) rapportent pour les larves une valeur de CL 50 en 12 jours de l'ordre de 0,04 mg/l et une CL 100 supérieure à 1,25 mg/l. En ce qui concerne *Crassostrea gigas*, la dose létales 50 % en 96 h serait pour les adultes de 0,56 mg/l dans des conditions dynamiques et de 1,9 mg/l en système statique.

HIS et ROBERT (1981) ont trouvé que le chlorure cuiivrique CuCl₂ était sans effet sur les larves de *C. gigas* à la concentration de 10 µg/l, tandis que le développement embryonnaire était totalement perturbé à 50 µg/l. Les huîtres plates *Ostrea edulis* semblent plus sensibles que celles du genre *Crassostrea* : les CL 50 48 h indiquées étant de 4,2 µg/l pour les adultes et 1 à 3 µg/l pour les larves. Les doses létales rassemblées par LEWIS et CAVE (1979) pour la moule *Mytilus edulis* sont très variables et souvent contradictoires ; certains auteurs rapportent pour les adultes une dose sans effet en 30 jours de l'ordre de 12 µg/l. Les ormeaux apparaissent moins sensibles que les bivalves si l'on en juge par les CL 50 96 h pour *Haliotis rufescens*, c'est-à-dire 65 µg/l pour les adultes et 114 µg/l pour les larves.

Espèces	Concentration sans effets (mg/l)	CL 50 48 h (mg/l)	CL 100 (mg/l)
<i>Carcinus maenas</i>		0,6 (48 h)	
<i>Crangon crangon</i>		0,3	
<i>Homarus gammarus</i>		0,1 — 0,3	
<i>Crassostrea virginica</i>	0,08	0,103	0,13
<i>Crassostrea gigas</i>			0,020
<i>Ostrea edulis</i>		0,001 — 0,003	

TABL. 3. — Toxicité du cuiivre sur les larves de crustacés et mollusques.

Le tableau 3, qui regroupe les différentes valeurs toxiques pour les larves de crustacés et mollusques, montre que le cuiivre peut avoir un effet néfaste sur la reproduction de ces espèces. On remarquera d'ailleurs que certaines concentrations indiquées comme toxiques sont supérieures à celles que l'on rencontre naturellement en milieu marin en l'absence de toute pollution.

b) *Les trialkylétains.*

Les mécanismes biochimiques qui sont à l'origine de la toxicité des trialkylétains (R_3SnX) sont encore incomplètement connus. Les études histologiques ont cependant démontré qu'ils peuvent former des complexes avec les protéines ou les α et β aminoacides, par liaison entre l'étain et l'azote protéique.

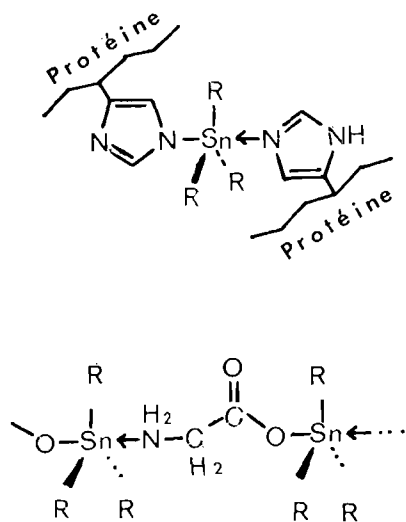


FIG. 3. — Formation de complexes protéine-trialkylétain et glycine-trialkylétain (d'après EVANS et SMITH, 1975).

La figure 3 montre que le groupement alkyl (R) n'intervient pas dans la formation du complexe. Or, on sait que la toxicité des trialkylétains dépend de la longueur de la chaîne alkyl (fig. 1), les plus toxiques étant : les triméthyl pour les insectes, les triéthyl pour les mammifères, les tripropyl pour les bactéries gram + et les champignons. Ces observations permettent de penser que l'encombrement stérique du radical n-alkyl joue un rôle prépondérant dans la mobilité de la molécule, et par conséquent dans sa capacité à pénétrer jusqu'aux sites intracellulaires où l'action toxique peut se manifester. L'affinité pour les constituants lipidiques des membranes cellulaires a aussi été envisagée, mais la formation de complexes lipoprotéiques n'a pas encore été prouvée.

Les trialkylétains sont connus comme étant des inhibiteurs de la phosphorylation oxydative (découpleurs). ALDRIDGE et STREET (1964) ont montré que cette inhibition s'accompagnait d'une stimulation de l'activité de l'adénosine triphosphatase provoquant chez le rat un gonflement des mitochondries du foie. On considère actuellement que les trialkylétains agissent sur l'activité mitochondriale à partir de trois processus toxiques (ALDRIDGE, 1976 ; anonyme, 1980) : l'interaction sur le système de l'ATP, l'action sur les membranes mitochondriales occasionnant des phénomènes de gonflement et de rupture et les effets secondaires dus à une modification du gradient de

potentiel à l'intérieur des membranes.

La cytotoxicité des organo-stanniques a surtout été étudiée sur les mammifères et en particulier chez le rat où l'on a montré que :

le pourcentage des aberrations chromosomiques des cellules de la moelle osseuse et l'index mitotique des cellules mucorales du petit intestin peuvent être augmentés par ingestion de dibutylétain (MAZAEV et SLEPNINA, 1973 ; anonyme, 1980). Cependant, le test de AMES pratiqué sur de nombreux composés organo-stanniques n'a pas mis en évidence d'effet mutagène ;

les trialkylétains dont les radicaux alkyl renferment de 3 à 6 atomes de carbone ont une action hémolytique sur le sang humain, qui peut être annulée par une quantité équivalente de sulfite de sodium. Par contre, le triphénylétain provoque l'hémolyse du sang du chien, du lapin et du rat, mais est sans effet sur le sang humain (BYINGTON *et al.*, 1977 *a et b*). D'après MAZAEV *et al.* (1977), le TBTO et l'oxyde de dibutylétain, respectivement à la dose de 1/20 et 1/10 de leur CL 50 diminuent de façon significative le nombre d'érythrocytes et la teneur en hémoglobine du sang ;

des œdèmes intramyéliniques, réversibles, du système nerveux central peuvent être provoqués par le bromure de triéthylétain ;

l'activité immunitaire des lymphocytes du thymus peut être inhibée par le dibutylétain et le dioctylétain tandis que le trioctylétain est inactif (SEINEN *et al.*, 1977 *a et b*) ;

l'application cutanée de fluorure de tributylétain n'a pas d'effet cancérigène sur le rat au bout de 6 mois (SHELDON, 1974). L'activité anti-tumorale des dialkylétains dihalogénés a été démontrée par CROWE et SMITH (1979).

Certains aspects toxiques des organo-stanniques ont été confirmés chez des animaux aquatiques. CHLIAMOVITCH et KUHN (1977) ont trouvé que, pour la truite arc-en-ciel *Salmo gairdneri*, l'effet hématologique le plus net était représenté par l'augmentation du volume interne des

cellules et de la concentration en hémoglobine dans le sang. En présence de 1,17 mg/l de TBTO, on observe un gonflement des érythrocytes tandis qu'à plus faible concentration (0,053 mg/l), on assiste au phénomène inverse. L'épithélium branchial est gravement perturbé par exposition pendant 10 mn à de fortes concentrations en TBTO (5,85 mg/l). Les cellules de l'épithélium biliaire et de la couche externe de la cornée peuvent être endommagées ou détruites quand les truites sont exposées pendant 5 à 7 jours à de faibles concentrations (1,17 µg/l). Quelle que soit la teneur en TBTO, la sécrétion du mucus est activée au niveau de la peau. BOULTON *et al.* (1971) ont démontré que le sulfate de triéthylétain réduisait le catabolisme des pyruvates chez les balanes *Elminius modestus* en agissant sur l'activité de la pyruvate deshydrogénase. Contrairement à ce qui a été relevé chez les mammifères, aucun effet sur la respiration n'a été observé.

L'étude des effets sur la reproduction n'a pas mis en évidence de phénomène tératogène chez le rat. Dans certaines conditions, l'hydroxyde de triphénylétain s'est révélé actif sur la fertilité en retardant la maturité des cellules germinales. La survie des embryons et larves de mollusques est par contre affectée par de faibles concentrations d'organo-stanniques. La dose létale 50 % pour les escargots est de 26 et 80 µg/l respectivement pour les sels de tributylétain et de tripropylétain (anonyme, 1978 b).

R ₃ Sn X	DL 50 mg/kg pour le rat	
	orale	cutanée
Tributylétain		
fluorure (1)	200	680 (lapin)
chlorure	122-349	
sulfure	350	
acétate	1350	
oxyde (1)	122-234	605 11,7 (lapin)
Triphénylétain		
fluorure (1)	160-1170	1000-3000 (lapin)
chlorure	118-135	
méthacrylate (1)	> 2000	

(1) Composés faisant l'objet d'une utilisation dans les peintures anti-salissures.

TABLE 4. — Doses létales 50 % de certains organo-stanniques trisubstitués (extrait de International Tin Research Institute, Publication n° 538).

HIS et ROBERT (1980) ont étudié l'influence de l'acétate de tributylétain sur l'embryogénèse et le développement des larves d'huîtres japonaises *Crassostrea gigas* : la fécondation est inhibée à la concentration de 100 µg/l, les effets sur la segmentation des œufs apparaissent dès 10 µg/l (20 % de non segmentés) et l'inhibition du développement est totale à 5 µg/l ; toutes les véligères formées sont monstrueuses et non viables.

Les larves D sont elles-mêmes très sensibles à la présence du TBT, puisque après 24 h d'exposition à la concentration de 5 µg/l, 62 % de larves ont un comportement normal, 30 % sont mortes et 8 % ont une nage anormale dite « en toupie ». A cette même concentration, la durée létale 100 % est obtenue au bout de 48 h d'exposition. D'après les travaux récents de ROBERT et HIS (1981), une concentration de 1 µg/l d'acétate de TBT entraîne la formation de

larves anormales d'huîtres *Crassostrea gigas* et de moules *Mytilus galloprovincialis* qui sont totalement détruites au bout de 4 à 5 jours d'exposition.

La toxicité aiguë des organo-stanniques à l'égard des mammifères est très largement connue et une revue systématique des DL 50 publiées jusqu'en 1977 a été réalisée par l'International Tin Research Institute (SMITH P.J.). Le tableau 4 donne ces valeurs pour différents sels de tributylétain et de triphénylétain dont certains sont utilisés dans les peintures anti-salissures. Les quelques données publiées sur la toxicité aiguë vis-à-vis des organismes aquatiques montrent que les trialkylétains sont très toxiques et que les DL 50 pour le TBT seraient inférieurs à 2 et 20 µg/l, respectivement pour les invertébrés et les poissons (anonyme, 1978 b). Les doses létales 50 % en 24 et 48 h pour la truite *Salmo gairdneri* seraient respectivement de 28 et 21 µg/l de TBTO (ALABASTER, 1969) mais CHLIAMOVITCH et KUHN (1977) ont trouvé que des individus de cette même espèce en présence de 11,7 µg/l de TBTO perdaient rapidement leur rhéotaxis positive après une période de faiblesse et d'apathie.

Ces données toxicologiques démontrent que les organo-stanniques sont fortement toxiques pour les animaux aquatiques. L'emploi du TBTO comme agent de lutte contre les vecteurs de bilharziose a donc conduit certains auteurs à proposer des concentrations maximums acceptables en milieu aquatique extrêmement faibles, c'est-à-dire : 3 µg/l (rejets d'eaux usées), POLSTER et HALACKA (1971), 0,2 µg/l (4 µg/l pour l'oxyde de dibutylétain), MAZAEV *et al.* (1977) et 0,1 µg/l, CHLIAMOVITCH et KUHN (1977).

c) *Les sels de zinc.*

L'oxyde de zinc (ZnO) employé dans les peintures anti-salissures est peu toxique pour les organismes aquatiques en raison de sa faible solubilité dans l'eau (1,6 mg/l dans l'eau distillée). La toxicité aiguë des sels de zinc divalents est plus élevée pour les poissons d'eau douce que pour ceux vivant en eau saumâtre en raison de l'effet protecteur des ions calcium.

CALABRÈSE *et al.* (1973) considèrent que le chlorure de zinc est toxique pour les embryons d'huîtres *Crassostrea virginica* quand sa concentration dans le milieu dépasse 75 µg/l (CL0) : les doses létales 50 et 100 % étant respectivement de 310 et 500 µg/l. Selon BOYDEN *et al.* (1975), le pourcentage de fixation des larves de *Crassostrea gigas* est nettement réduit (13,2 % contre 43,5 % pour les témoins) lorsqu'elles ont été exposées pendant 5 jours à 125 µg/l de sulfate de zinc. Des effets nocifs et réversibles sur la croissance larvaire ont été observés à la concentration de 250 µg/l. Pour l'huître plate *Ostrea edulis*, certaines données tendent à montrer que la croissance larvaire est nettement réduite en présence de 500 µg/l de sels de zinc.

d) *La colophane.*

Les acides abiétiques, pimariques et palustriques représentent la fraction la plus importante des substances aromatiques contenues dans la colophane. Leur toxicité pour les poissons est comprise entre 0,3 et 1 mg/l (CL 50 96 h) et plus élevée à pH acide que légèrement basique (WALDEN, 1976). Certaines données non publiées montrent que la durée d'ouverture des valves de l'huître *Crassostrea angulata* peut être affectée par des concentrations de l'ordre de 5 mg/l de colophane.

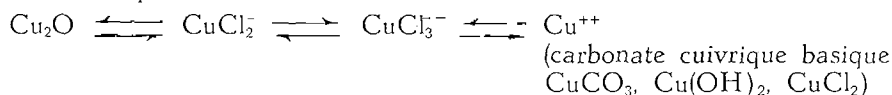
2. Persistance des matières actives.

Les matières actives libérées en milieu marin sont soumises à un ensemble de phénomènes complexes dont le résultat est une modification de leurs propriétés chimiques et par conséquent toxicologiques. La persistance des effets toxiques est liée à l'aptitude des matières actives à résister à la dégradation par voie physique, chimique et microbiologique.

a) *Sels de cuivre.*

En eau de mer le cuivre se trouve normalement à l'état d'oxydation + 2, c'est-à-dire associé à des ions chlorures, carbonates et hydroxydes. L'oxyde cuivreux subit donc une oxydation pour porter le cuivre de l'état + 1 à + 2. Les mécanismes réactionnels généralement

admis aboutissent à la formation d'un mélange complexe appelé carbonate cuivrique basique selon les réactions d'équilibre :



Le carbonate cuivrique basique est peu soluble en eau de mer (0,5 mg/l) et tend à sédimenter, réduisant ainsi les quantités de cuivre directement utilisables dans les cycles biologiques.

b) *Organo-stanniques.*

La liaison carbone-étain, sensible au rayonnement ultra-violet et à certains oxydants, constitue un point de moindre résistance de la molécule des alkylétains. Le mécanisme général de dégradation consiste en l'élimination successive des substituants alkyl pour aboutir à l'étain inorganique sous forme SnO₂, faiblement soluble en milieu aqueux.

SLESINGER et DRESSLER (1978) ont étudié l'aptitude à l'hydrolyse, à la photolyse et à la biodégradation en eau de mer, de l'oxyde de tributylétain et des fluorures de tributyl et triphénylétain. Leurs résultats rassemblés dans le tableau 5 montrent que c'est par la voie photochimique que les trois composés peuvent être le plus rapidement dégradés. Le TPTF avec une 1/2 vie de 54 jours semble plus stable que le TBTO (18,5 jours) et le TBTF (2 jours). L'apparente sensibilité des TBT au rayonnement ultra-violet est d'autant plus marquée que le milieu renferme des substances initiateuses telles que l'acétone. Ces résultats ont été confirmés par les travaux de SODERQUIST et CROSBY (1980) qui ont montré, qu'en milieu aqueux, l'hydroxyde de triphénylétain était photodégradé en diphenylétain, rapidement hydrolysé (1/2 vie de 2 à 3 jours) quel que soit le pH du milieu.

Composé	Concentration (mg/l)	Non dégradé %	Durée (jours)
<i>Hydrolyse en eau de mer pH 8,1</i>			
TBTO	0,5	95,5	} 37
TBTF	0,5	92,8	
TPTF	0,5	99,8	
<i>Photolyse UV</i>			
TBTO	0,22	} 50 (1/2 vie)	18,5
	0,22 + acétone		3,5
TBTF	0,175		2
	0,175 + acétone		1,5
TPTF	0,05		54
	0,05 + acétone		12,5
<i>Biodégradation : Warburg</i>			
TBTO	1	63,4	} 126
	10	77,9	
TBTF	1	73	
	10	82	
TPTF	0,1	52	
	0,5	42	

TABL. 5. — Aptitude à la dégradation de l'oxyde de tributylétain (TBTO), du fluorure de tributylétain (TBTF) et du fluorure de triphénylétain (TPTF) d'après les résultats de SLESINGER et DRESSLER (1978).

Le test au respiromètre de WARBURG, pratiqué avec une flore mixte de microorganismes provenant de boues activées et de sols, montre que ces dérivés et plus particulièrement le TPTF peuvent être dégradés par voie biologique. Les taux de biodégradation sont cependant plus élevés lorsque l'on utilise des souches microbiennes adaptées : BARUG a obtenu en 8 jours 50 % de conversion de l'oxyde de bis (tributylétain) en monobutylétain par *Pseudomonas aeruginosa* en milieu aérobie.

En milieu naturel, l'action des microorganismes est beaucoup plus réduite et la dégradation est essentiellement due à des phénomènes physico-chimiques. Dans des sols expérimentaux, la 1/2 vie de l'oxyde de bis (tributylétain) est de l'ordre de 15 à 20 semaines en milieu stérile ou non stérile (BARUG et VONK, 1980).

Les organo-stanniques employés dans les peintures anti-salissures peuvent donc, en milieu aquatique, être transformés en oxyde d'étain peu soluble et non toxique. Les données bibliographiques montrent que les cinétiques de dégradation sont lentes en l'absence de rayonnement ultra-violet et de substances initiatrices. Il y a donc lieu de penser que la persistance des organo-stanniques en milieu marin est relativement longue : en l'absence de toute donnée chiffrée on peut estimer qu'elle est de l'ordre de la période d'efficacité des traitements prophylactiques à base de TBT, c'est-à-dire 8 à 9 mois.

3. Contamination du biotope.

L'influence des peintures anti-salissures sur la contamination des biotopes, particulièrement par le cuivre, a été étudiée dans certaines zones où l'activité navale est importante.

Dans la rade de Brest, CHARLOU et MARTIN (1976) ont mis en évidence l'existence d'une zone fortement polluée en cuivre et s'étendant dans un rayon de 500 m autour de la forme de radoub. Dans ce secteur, devenu complètement abiotique, les teneurs sont supérieures à la normale, de 20 à 50 fois dans le sédiment et de 2 à 10 fois dans l'eau. Ces observations contredisent partiellement les estimations de COMPTON et CORCORAN (1975) qui considèrent que l'usage de Cu_2O dans les peintures anti-salissures ne produit pas d'effet néfaste sur les écosystèmes des zones portuaires voisines.

BELLINGER et BENHAM (1978) ont trouvé un enrichissement considérable en cuivre, zinc et à un degré moindre en plomb, dans les sédiments à proximité immédiate des cales sèches des zones portuaires de Manchester et Liverpool. Ils considèrent que ces apports sont dus en grande partie aux débris de peintures provenant de la rénovation des coques et à des rejets de peinture fraîche lors de l'application. Ils estiment que cette contamination n'a pas de conséquence biologique, mais recommandent des mesures techniques (dragages) pour éviter l'accumulation de métaux toxiques au voisinage des cales sèches.

YOUNG *et al.* (1979) estiment que l'utilisation de 300 000 l de peintures anti-salissures, à base de 500 g/l de cuivre, représentent pour la côte californienne un apport en cuivre égal au tiers de celui imputable aux déversements urbains et au double de celui parvenant à la mer par les eaux de ruissellement et l'atmosphère. Les teneurs en cuivre dans les moules *Mytilus californianus* prélevées dans les zones portuaires sont 10 fois plus élevées que celles rencontrées dans les prélèvements effectués à l'extérieur des ports. Pour les autres métaux, les rapports dans les différents tissus analysés sont de l'ordre de :

Nickel, < 0,8 ; Argent, 1 ; Cadmium, > 1,6 à > 3,2 ; Zinc, 2,7 à 4,1 ; Chrome, 1 à 6,7 ; Plomb, 3,5 à > 14 ; Etain, 2,6 à > 18.

L'influence des peintures à base d'organo-stanniques sur la contamination des organismes a été très peu étudiée. Les résultats de YOUNG *et al.* (1979), cités ci-dessus, montrent que les teneurs en étain total dans les tissus des moules tendent à être plus élevées à l'intérieur des ports que dans les zones externes, sans qu'il soit possible de savoir si l'étain se trouve sous forme de dérivés organiques ou de sels. On connaît mal le facteur d'accumulation des organo-stanniques dans les organismes marins. Les coefficients de partage octanol-eau mesurés par SLESINGER et DRESSLER (1978), c'est-à-dire TPTF = 2 600, TBTO = 2 185, TBTF = 1 410, sont nettement inférieurs à la valeur 10 000 considérée comme correspondant à des produits présentant un risque potentiel d'accumulation dans l'environnement.

Les études effectuées chez les mammifères (EVANS *et al.*, 1979) montrent que l'oxyde de bis (n-tributylétain) s'accumule préférentiellement dans les reins, le foie, la graisse et faiblement dans les poumons, le cerveau et les muscles. L'excrétion du TBTO chez la souris s'effectue rapidement par voie fécale puis tend à devenir asymptotique à la courbe d'excrétion de l'étain inorganique (BROWN *et al.*, 1977). Ces auteurs ont estimé à 29 jours la demi-vie biologique du TBTO et considèrent qu'il n'existe aucun risque d'accumulation chez les mammifères.

Les teneurs en organo-stanniques dans l'environnement sont mal connues en raison des difficultés dues à l'identification et au dosage à l'état de traces de ces substances. D'après HODGE *et al.* (1979), les teneurs dans les eaux du lac Michigan seraient en ng/l de l'ordre de : dibutylétain, 10-1600 ; butylétain, 22-1220 ; diméthylétain, 10-63 ; méthylétain, 6-18 ; étain (IV), 84-490. La contamination des eaux de la baie de San Diego (Californie) est nettement plus faible, soit : diméthylétain, 15-45 ; méthylétain, 2-8. Ces auteurs ne font pas mention de présence de TBT dans les eaux du lac Michigan et de la baie de San Diego.

Les données relatives à l'écotoxicologie marine des principales matières actives des peintures anti-salissures (Cu_2O et organo-stanniques) montrent que :

les dérivés organo-stanniques présentent une toxicité plus élevée que celle des sels de cuivre vis-à-vis des organismes marins et plus particulièrement des larves de mollusques ;

les réactions d'oxydation et de photolyse conduisent dans tous les cas à la formation de composés intermédiaires moins toxiques que les produits initiaux, et de résidus de dégradation faiblement solubles. Toutefois, il y a de bonnes raisons de penser que la dégradation des organo-stanniques en milieu marin s'effectue de manière relativement lente ;

l'utilisation de quantités importantes de sels de cuivre par les activités de réparation navale peut conduire à une augmentation notable de la contamination du biotope, allant dans certains cas jusqu'à la création de zones abiotiques.

Cette étude bibliographique souligne également que la nocivité des organo-stanniques est parfaitement connue pour les animaux terrestres et par extension pour l'homme mais que, par contre, les conséquences pour les écosystèmes marins de leur emploi dans les peintures anti-salissures ont été jusqu'à présent insuffisamment étudiées. Des connaissances précises sur leur facteur d'accumulation dans les organismes vivants, ainsi que leur persistance et niveau de présence dans l'environnement marin, font actuellement défaut pour juger de leur impact sur les biotopes.

B. - Evaluation des risques pour les cultures marines

I. — Utilisation des peintures dans les bassins conchylicoles.

L'utilisation des peintures anti-salissures est de caractère général pour la protection des coques d'embarcations légères de bâtiments importants et de structures flottantes. L'emploi en zone conchylicole présente des caractères particuliers en raison de l'existence d'une importante flottille d'embarcations, destinée à des usages professionnels et de loisirs, dont la majeure partie évolue constamment à l'intérieur d'un périmètre restreint et bien délimité. Ces conditions tendent à établir une relation entre quantité de peintures employées et quantité de matières actives introduites dans le milieu. Cette relation n'est pas systématique et n'existe pas, par exemple, dans les zones industrialo-portuaires où la consommation de peintures est importante (réparations navales), et l'apport de matières actives relativement faible, du fait que les navires traités y séjournent pendant seulement quelques jours. Nous nous sommes donc préoccupés de connaître quelles étaient les quantités de peintures utilisées dans trois grandes zones conchylicoles présentant des caractéristiques intrinsèques différentes :

Marennes-Oléron, où l'activité conchylicole est nettement plus importante que la fréquentation plaisancière ;

Arcachon, où l'utilisation de l'espace maritime présente un caractère conflictuel entre professionnels et plaisanciers du fait de la superficie relativement restreinte du bassin (155 km²) et de son importante fréquentation touristique ;

Etang de Thau, qui constitue une zone semi-fermée où les échanges avec la mer sont faibles et où les apports polluants ont un impact plus important que dans les zones largement ouvertes sur l'océan comme Marennes-Oléron.

1. Formulations employées.

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 embar-

cations, de plaisanciers ou de professionnels, peuvent être traitées manuellement avec des produits traditionnels à base de Cu_2O , ou plus récents à base d'organo-stanniques. 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 essentiellement auprès des fabricants ou des revendeurs. Le nombre de formulations de peintures disponible à la vente dans les zones conchylicoles est très important. 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.

2. Quantités utilisées annuellement.

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 "Copperpaint", alors que la préférence des plaisanciers et des chantiers navals va aux organo-stanniques et plus particulièrement au TBT en raison de leur longévité. On se souviendra cependant que certaines peintures modernes à base de Cu_2O renferment également une faible proportion de TBT.

a) *Marennes-Oléron.*

2 540 ostréiculteurs et 5 300 bateaux de plaisance sont inscrits au Service des 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 Copperpaint. 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 Copperpaint la quantité de produits anti-salissures utilisée pour la protection des embarcations ostréicoles.

L'estimation des quantités de peintures 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 (fig. 4 et 5). En considérant que l'ensemble des plaisanciers utilise des peintures à base de TBT à raison d'une application annuelle de 0,4 kg/m 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 m, estimation organo-stannique : 600 kg.

Ensemble de la Seudre. Quelques unités hivernent dans chaque canal, soit au total 50 unités, une trentaine séjournant à La Tremblade, estimation organo-stannique : La Tremblade, 60 kg. et chenaux, 125 kg.

Le Chapus, Bourcefranc, Port-des-Barques, Saint-Trojan, Le Château-d'Oléron ainsi que les chenaux de Brouage et de Mérignac sont presque exclusivement fréquentés par les embarcations ostréicoles, estimation organo-stannique : 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 organo-stannique : 900 kg.

Chenal du Douhet. Hivernage : 100 bateaux, estimation organo-stannique : 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 peintures à base de TBT y compris celles utilisées par la construction navale. L'apport 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 des 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 t de Coaltar, 21 t de peintures à base de cuivre représentant environ 8,5 t de Cu_2O et 2 t de peintures à base d'organo-stanniques représentant 100 à 200 kg de TBT.

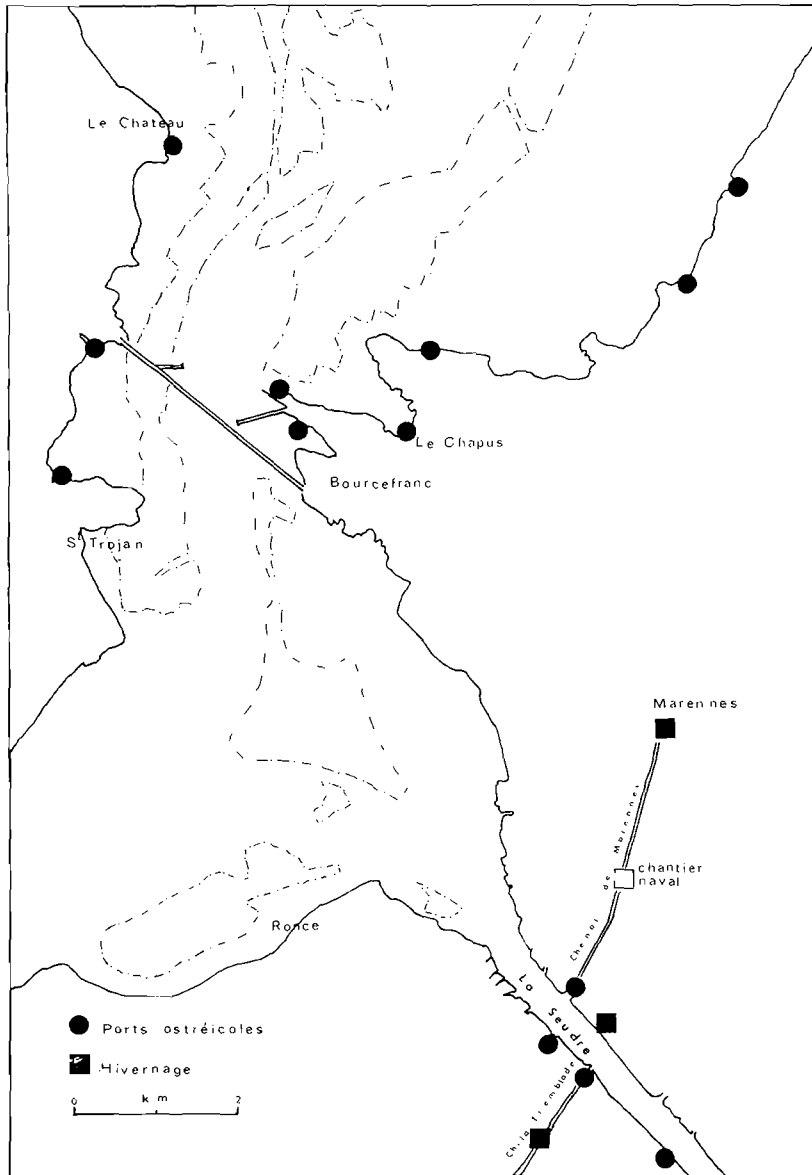


FIG. 4. — Localisation des ports ostréicoles et des hivernages dans la partie sud du bassin de Marennes-Oléron.

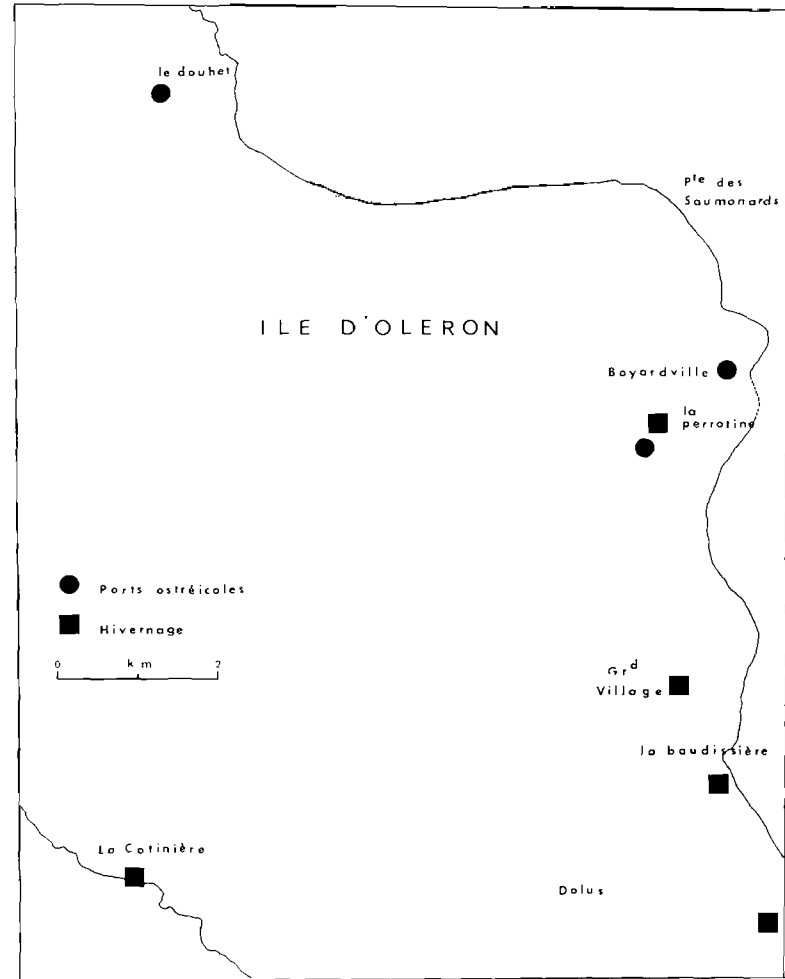


FIG. 5. — Localisation des ports ostréicoles et de plaisance sur la côte NE de l'île d'Oléron.

b) *Arcachon.*

Dans le bassin d'Arcachon, l'enquête a été effectuée auprès des ostréiculteurs, des chantiers navals et des revendeurs de peinture. Nous n'avons pas tenu compte des 35 bateaux de pêche qui, du fait de leur activité, ne sont présents que quelques jours par semaine dans le bassin. La majorité des ostréiculteurs interrogés utilisent des peintures à base d'oxyde cuivreux, 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 Copperpaint et 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 peinture à base de cuivre représentant 1,6 t de Cu_2O , 50 kg d'organo-stanniques soit 2,5 kg de TBT et 800 kg de Coaltar.

Une estimation précise des quantités de peintures employées par la plaisance s'avère délicate en raison de l'imprécision des statistiques sur la fréquentation du bassin par les plaisanciers.

Ainsi le Service 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 est près de trois fois plus élevé que le nombre de places officiellement disponibles dans le bassin, c'est-à-dire 4 520 au mouillage et 3 142 dans les différents ports de plaisance (fig. 6). De plus, une reconnaissance aérienne, effectuée le 15 août 1974 par la Société BÉTURE pour le compte de la Délégation à l'Aménagement du Territoire et à l'Action régionale (D.A.T.A.R.) et pour la Mission interministérielle pour l'Aménagement de la Côte aquitaine (M.I.A.C.A.), a dénombré avec précision 7 506 bateaux alors que les statistiques indiquaient à la même date 15 000 bateaux immatriculés. A la même période cette « enquête plaisance » montre que les embarcations autochtones représentent seulement 13 % de la fréquentation alors que la région bordelaise et le reste de l'Aquitaine y contribuent respectivement pour 50 et 14 %.

Ports	Capacité	Fréquentation février 1981	
		Nombre de bateaux	% capacité
La Vigne	268	152	56,7
Andernos	151	94	62,2
Le Betey			
Taussat	180	113	62,8
Fontaine-Vieille			
Cassy	173	101	58,4
Lanton			
La Hume	250	60	24,0
Arcachon	1 975	1 553	78,6

TABL. 6. — *Fréquentation des ports de plaisance du bassin d'Arcachon durant le mois de février 1981.*

De façon générale, on constate que lors de la morte saison les ports de plaisance ne se vident pas complètement et que la totalité des bateaux au corps mort est enlevée en septembre-octobre, pour être remis à l'eau à partir de Pâques de l'année suivante. Afin de préciser l'importance de l'hivernage dans le bassin, les bateaux présents dans six grands ports de plaisance ont été dénombrés courant février 1981. Le tableau 6, qui donne pour chacun des ports le coefficient d'occupation, montre qu'à cette date 2 073 bateaux étaient à l'attache, soit 69,2 % de la capacité

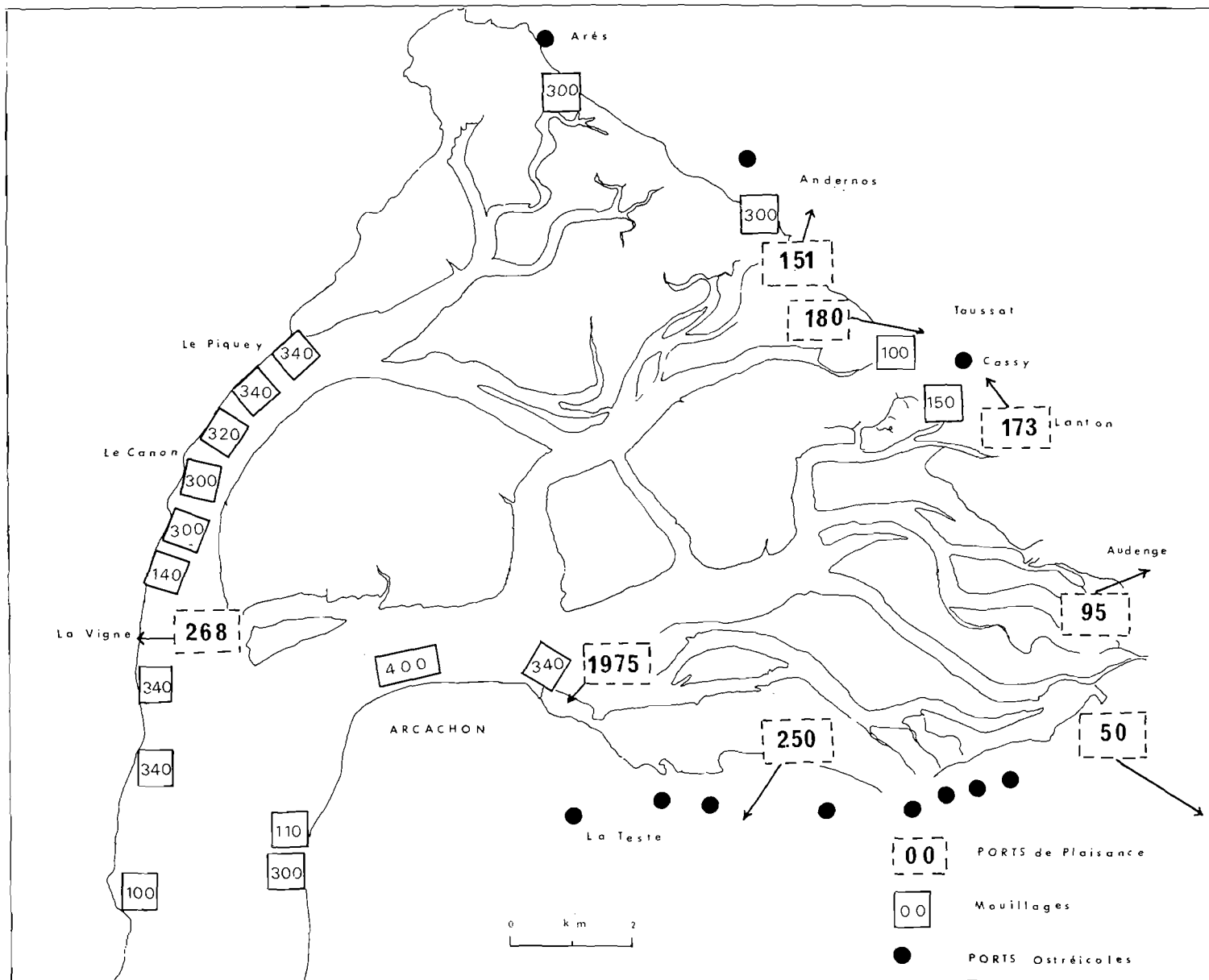


FIG. 6. Localisation des ports ostréicoles et de plaisance ainsi que des concessions de mouillage dans le bassin d'Arcachon.

d'accueil. Le port d'Arcachon, dont le taux de remplissage est le plus élevé, abrite à cette époque environ trois bateaux sur quatre à l'hivernage. Il convient cependant de signaler que certains bateaux de plaisance séjournent dans les ports à vocation ostréicole. L'importance de ces amarages est très variable et peut atteindre des proportions non négligeables. C'est ainsi que 8 à 10 bateaux se trouvaient au début février 1981 dans le port « ostréicole » de Pirailan, et 89 dans celui de La Teste le 19 février 1981.

L'enquête, effectuée chez douze chantiers navals ou sociétés de gardiennage situées sur les rives du bassin, a montré que les opérations d'entretien s'effectuent principalement de mars à juillet; un seul les pratique toute l'année. Ils ont déclaré utiliser en tout 2 050 kg de peintures à base de TBT pour traiter 1 080 bateaux. On constate donc que la moitié (52 %) des bateaux hivernant sur le bassin est traitée dans les ateliers spécialisés. Ceci signifie que les particuliers se procurent auprès des commerces locaux une quantité de produits équivalente à celle utilisée par les chantiers navals. Un sondage effectué auprès des commerçants susceptibles de vendre des peintures anti-salissures a montré que : 180 kg de TBT "International" et 20 kg de "Valmar" étaient commercialisés par une droguerie-quincaillerie non spécialisée dans ce type de produit et située dans le nord du bassin, 50 kg de TBT "International" étaient vendus par une quincaillerie et 75 kg d'anti-fouling "Renaudin" par une coopérative, situées l'une et l'autre dans la partie sud du bassin. Ces informations laissent penser que le commerce local est très actif dans ce domaine.

En conclusion, les résultats de nos différentes enquêtes sur le bassin montrent que : environ 2 100 bateaux, soit 66,8 % de la capacité d'accueil, hivernent dans les ports du bassin. 1 080 d'entre eux sont entretenus par des ateliers spécialisés utilisant 2 050 kg de peinture à

Occupation du bassin			Quantité de peinture employée estim./ton.	Lieu d'application
Période	Nature	Unité		
septembre/mars	Hivernage dans les ports	2 100	4,0	rives du bassin
avril/septembre sauf juillet/août	Ports de plaisance provenance hivernage	2 100	2,0	proche région du bassin
	provenance immersion	1 042		
	Mouillages	4 520		
	Total	7 662	10,6	
juillet/août	Ports de plaisance	3 142	15,9	divers
	Mouillages	4 520		
	Apports touristiques	8 338		
	Total	16 000		

TABL. 7. Estimation de la quantité de peintures employées par les bateaux de plaisance selon divers critères d'occupation du bassin d'Arcachon.

base de TBT soit en moyenne 1,9 kg par bateau. Sur cette base on peut estimer à 4 t la quantité de peinture nécessaire à la protection des coques hivernant dans le bassin ;

d'avril à septembre, la totalité des mouillages (4 520 postes) et des postes laissés libres dans les ports de plaisance, c'est-à-dire 1 042 bateaux représentant 33,8 % de la capacité d'accueil, sont occupés. On peut considérer que la quasi-totalité de ces coques ont été préparées par les particuliers en dehors du bassin. La quantité de peinture nécessaire peut être estimée à :

$$(4 520 + 1 042) \times 1,9 = 10,6 \text{ t ;}$$

on ne dispose pas de statistiques fiables et récentes sur la fréquentation en juillet-août.

Cependant, si l'on considère que les bateaux à l'hivernage représentent la totalité de la flotte autochtone, c'est-à-dire, d'après l'enquête de juillet 1974, 13 % de la fréquentation du bassin, cette dernière peut être évaluée à 16 000 unités en haute saison. Cette estimation qui paraît raisonnable compte tenu du développement de la plaisance depuis 1974 (7 506 unités) représente pendant deux mois un apport extérieur de: 16 000 — (4 520 mouillages + 3 142 postes à quai) = 8 338 bateaux ayant nécessité environ 15,9 t de peinture pour leur carénage.

Le tableau 7, qui rassemble les résultats obtenus, montre que l'entretien des bateaux, fréquentant pendant une période plus ou moins longue les eaux du bassin d'Arcachon, a nécessité l'emploi de 30 à 35 t (30,6 d'après les calculs) de peintures à base de TBT. On remarquera, d'une part, que la consommation de peintures anti-salissures par les riverains du bassin représente une très faible part de celle nécessaire à la protection de tous les bateaux qui y naviguent, d'autre part que ces évaluations ne correspondent pas aux quantités de matières actives déversées annuellement dans les eaux du bassin et qui seront estimées par ailleurs.

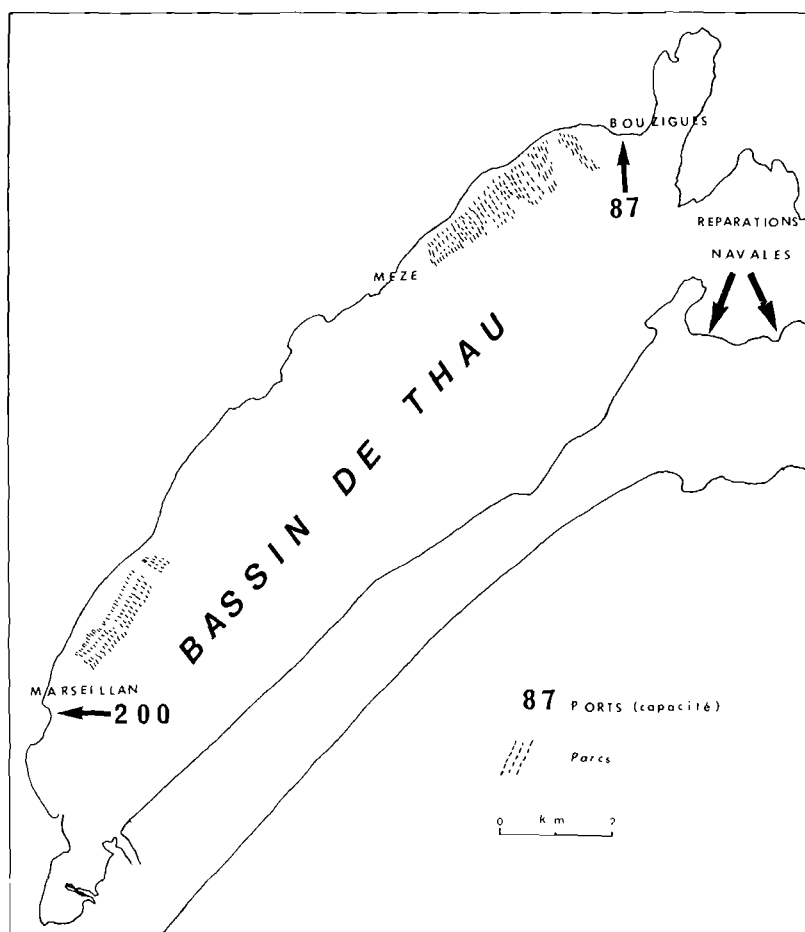


FIG. 7. — Localisation des parcs conchyliques, des ports de plaisance et de la réparation navale dans l'étang de Thau.

c) Etang de Thau.

On estime à environ 700 embarcations professionnelles et 300 plaisanciers la fréquentation de l'étang de Thau. L'enquête effectuée auprès des conchyliculteurs a mis en évidence des particularités géographiques. En effet, les bateaux dont le port d'attache est situé à Bouzigues, Port-Loupian et Marseillan (fig. 7), soit respectivement 130, 140 et 110 unités, ne reçoivent

que très rarement des traitements anti-salissures : la topographie de la côte est appropriée à la mise à sec périodique des coques et l'entretien se fait par des moyens mécaniques (lavages, brossages). Parmi ceux qui pratiquent la protection des coques par un revêtement anti-salissures, 93 % le font une fois par an, de préférence au printemps ou en été (87 %) et avec des peintures à base d'oxyde cuivreux (80 %) ou d'organo-stanniques (20 %), à raison de 1,3 kg par bateau. Les quantités de peintures nécessaires pour le traitement des 350 à 400 embarcations professionnelles concernées représentent : peinture à base Cu_2O , environ 300 embarcations \times 1,3 kg = 390 kg ; peinture à base TBTO, environ 100 embarcations \times 1,3 kg = 130 kg.

L'enquête pratiquée dans le commerce de détail n'a pas mis en évidence de préférence nettement marquée des plaisanciers pour les peintures à base d'organo-stanniques ; seulement un petit nombre d'entre eux utilise ce type de peinture. On considérera donc que, de ce point de vue, les plaisanciers se répartissent comme les professionnels, c'est-à-dire 80 % d'utilisateurs d'oxyde cuivreux et 20 % d'organo-stanniques. Les quantités de peintures nécessaires au traitement des bateaux de plaisance peuvent donc être estimées à : peinture à base de Cu_2O , environ 240 embarcations \times 1,3 kg = 312 kg ; peinture à base d'organo-stanniques, 60 embarcations \times 1,3 kg = 78 kg.

d) *Conclusion.*

Les résultats de nos enquêtes, tels qu'ils sont résumés dans le tableau 8, font apparaître que l'usage des peintures anti-salissures n'est pas comparable dans les trois zones conchylicoles que nous avons étudiées. Selon nos estimations, les quantités de peintures à base de cuivre sont

Zone conchylicole	Quantité de peintures (tonnes)	
	à base Cu_2O	à base TBT
Marennes-Oléron	21 (4)	2 (1) négligeable (3)
Arcachon	4 (4)	4 (1) 10,6 (2) 15,9 (3) 50 kg (4)
Thau	0,39 (4) 0,31 (1)	0,13 (4) 0,08 (1)

TABLE. 8. — *Consommation en peintures anti-salissures par zone conchylicole, (1) riverains, (2) proche région, (3) tourisme, (4) conchyliculteurs.*

10 fois plus importantes que celles à base d'organo-stanniques dans le bassin de Marennes-Oléron, alors qu'elles sont du même ordre de grandeur à Arcachon pour ce qui concerne l'utilisation des seuls riverains. Les quantités de peintures employées dans l'étang de Thau sont très faibles comparativement à celles utilisées dans les deux autres zones conchylicoles.

II. — Etude du taux de lixiviation des Copperpaint.

Afin de connaître l'importance des variations du taux de lixiviation au cours du vieillissement des peintures, nous avons déterminé la cinétique de lixiviation de deux Copperpaint : "Edelpaint" 64 620 des Etablissements RENAUDIN et la formulation "Copperpaint" commercialisée par la Société ROVIMA.

1. Technique d'expérimentation.

Une baguette de verre en forme de L a servi de support dans sa partie la plus courte à un film de peinture déposé sur une surface de 5 cm². La partie la plus longue, reliée à un moteur électrique tournant à la vitesse de 150 tours/mn, a été immergée verticalement dans un volume

de 8 l d'eau de mer non polluée, filtrée à $0,22 \mu\text{m}$ et dont la teneur en cuivre était inférieure à $8 \mu\text{g/l}$. La rotation de la baguette a été maintenue pendant toute la durée de l'expérience afin d'assurer un brassage satisfaisant du volume d'eau. Des prélèvements d'eau ont été effectués périodiquement afin de suivre l'enrichissement du milieu par le cuivre provenant de la lixiviation du film de peinture. Deux replicats ont été suivis pour le Copperpaint Rovima et un témoin a permis de vérifier l'absence de contamination extérieure par le cuivre.

2. Méthodes d'analyse.

Après prélèvement, chaque échantillon a été acidifié à pH : 2,5 puis stocké en flacon de polyéthylène en attendant d'être analysé. La spectrophotométrie d'absorption atomique et la polarographie par redissolution anodique, qui donnent des résultats comparables, ont été indifféremment employées pour la détermination des teneurs en cuivre car elles dosent globalement différentes espèces chimiques du cuivre en milieu marin.

Spectrophotométrie d'absorption atomique. Après ajout d'une quantité convenable de nitrate d'ammonium, l'échantillon est introduit dans le four graphite d'un spectrophotomètre d'absorption atomique IL 157. La quantification est obtenue par la méthode des ajouts dosés.

Redissolution anodique. Une prise d'essai de 10 ml d'échantillon est introduite directement dans la cellule en téflon d'un polarographe P.A.R. 384. Afin d'éviter les interférences dues à la formation de complexes intermétalliques entre le cuivre et le zinc, la phase de dépôt a été effectuée à -500 mV (Ag/Ag Cl). La quantification du cuivre contenu dans la prise d'essai a été réalisée par la méthode des ajouts dosés.

3. Résultats.

L'augmentation des teneurs en cuivre dans le milieu expérimental en fonction du temps d'immersion (fig. 8) montre que les apports sont plus élevés en début d'expérience et diminuent

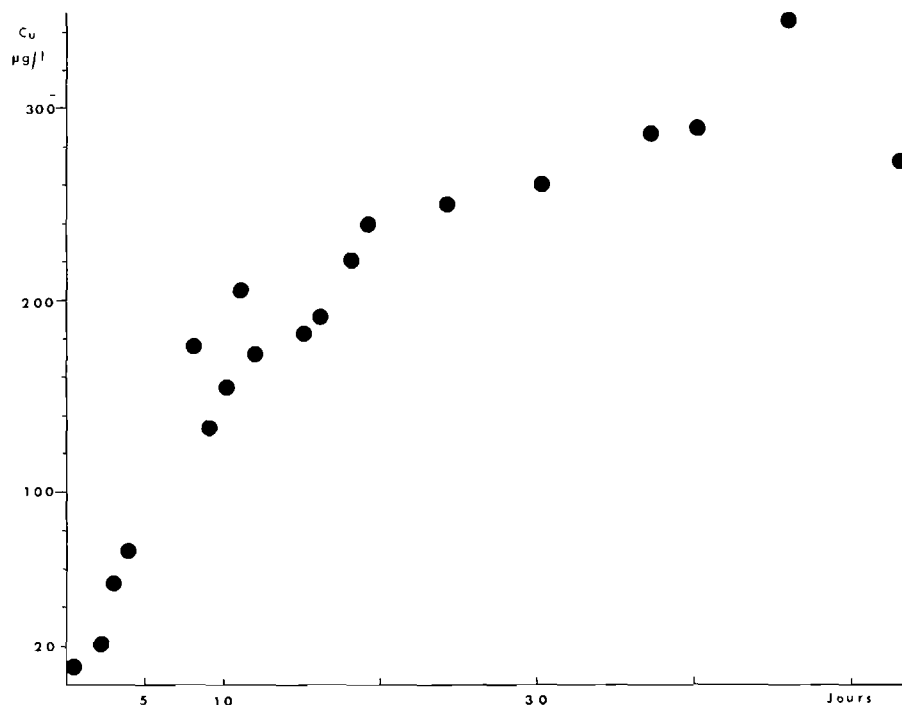


FIG. 8. — Evolution des teneurs en cuivre en fonction du temps de lixiviation (EDELPAINT).

notablement avec le vieillissement de la peinture. Les teneurs en cuivre sont une fonction linéaire du logarithme du temps comme le montrent les droites de régressions linéaires calculées pour l'Edelpaint (fig. 9) et le Copperpaint Rovima (fig. 10) et correspondant aux fonctions :

$$\text{concentration en cuivre} = 210,6 \log t - 46,5, \text{ coefficient de corrélation : } 0,9$$

$$\text{concentration en cuivre} = 109 \log t + 29, \text{ coefficient de corrélation : } 0,9$$

où la concentration en cuivre est exprimée en $\mu\text{g/l}$ et le temps de lixiviation (t) en jours.

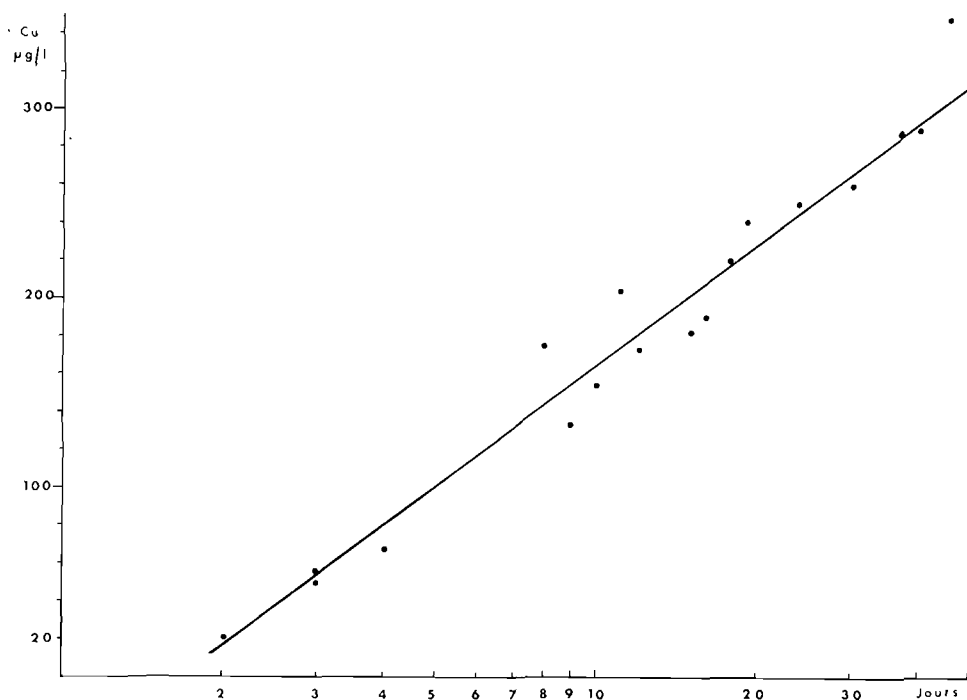


FIG. 9. — Droite de régression de la concentration en cuivre en fonction du logarithme du temps (EDELPAINT).

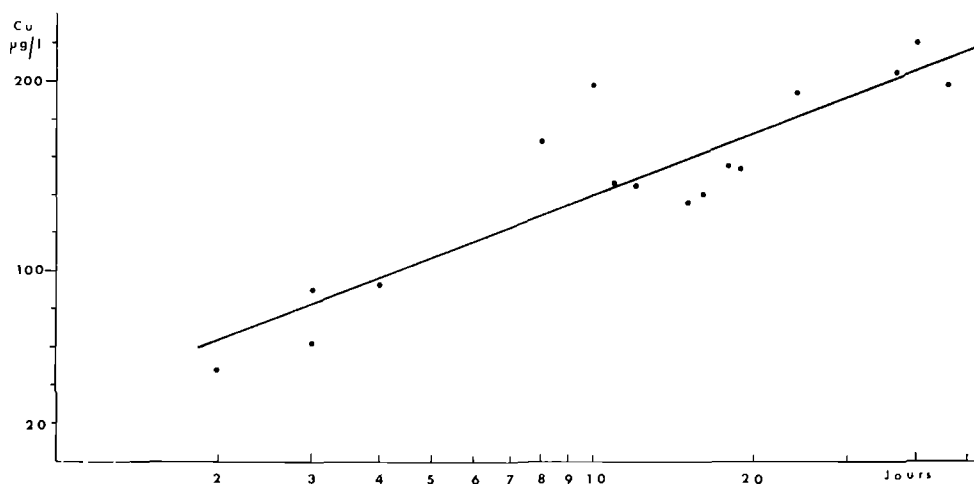


FIG. 10. — Droite de régression de la concentration en cuivre en fonction du logarithme du temps (COPPERPAINT ROVIMA).

Les teneurs en cuivre au cours de l'expérimentation, calculées selon les équations de régression et rassemblées dans le tableau 9, montrent que la formulation Edelpaint contribue à un enrichissement du milieu en cuivre supérieur à celui obtenu avec la seconde formulation. Après 55 jours de lixiviation la quantité de cuivre libérée par le Copperpaint Rovima est environ de 30 % inférieure à celle fournie par Edelpaint. Il y a de bonnes raisons de penser que cet écart est dû à la nature des liants qui, selon toute vraisemblance, doit être différente dans les deux peintures.

Temps (jours)	10	15	20	25	30	40	50	55
Edelpaint	164	201	227	248	264	290	311	320
Copperpaint Rovima	138	157	170	181	190	203	214	218

TABL. 9. — Teneurs en cuivre ($\mu\text{g/l}$) en fonction de la durée de lixiviation : valeurs calculées à partir des équations de régression linéaire.

Le taux de lixiviation, c'est-à-dire la quantité de cuivre libérée par cm^2 et par jour est donné par l'équation :

$$\mu\text{g/cm}^2/\text{j} = \frac{d(\text{Cu})}{d t} \times \frac{\text{volume d'eau (8 l)}}{\text{surface de peinture (5 cm}^2\text{)}}$$

Le tableau 10 montre que les taux de lixiviation au cours du temps diminuent sensiblement de la même façon pour les deux peintures, mais que pour Edelpaint sa valeur au bout du quinzième jour est le double de celle obtenue avec le Copperpaint Rovima. Par contre, si l'on considère les taux moyens pour les dix premiers jours de lixiviation, ils sont du même ordre de grandeur, c'est-à-dire 26 et 22 $\mu\text{g/cm}^2/\text{jour}$ respectivement pour Edelpaint et Copperpaint.

Temps (jours)	15	20	25	30	40	50	55
Edelpaint	22,5	16,9	13,5	11,2	8,4	6,7	6,1
Copperpaint Rovima	11,6	8,7	7	5,8	4,3	3,5	3,1

TABL. 10. — Evolution du taux de lixiviation ($\mu\text{g/cm}^2/\text{j}$) en fonction de la durée de lixiviation.

En conclusion, nos essais ont mis en évidence la différence de comportement à la lixiviation des deux peintures testées. Les taux de lixiviation sont élevés dès le départ puis diminuent au cours du temps. Ce phénomène se traduit par un apport très faible de cuivre à partir du cinquantième jour d'essai. Il serait difficile et même hasardeux de transposer ces résultats dans la réalité pratique sans tenir compte d'effets correcteurs. Cependant, nos essais confirment que les apports en cuivre sont importants pour les films de peinture récents et permettent d'estimer à 2 mg et 2,8 mg les quantités de cuivre libérées en 55 jours par 5 cm^2 respectivement de peinture Rovima et Edelpaint. Ceci signifie qu'un bateau dont la surface traitée serait de 10 m^2 libère en deux mois de 384 à 560 g de cuivre suivant le type de peinture utilisée.

III. — Apports toxiques dus aux peintures.

Les matières actives déposées sur les coques des navires sont progressivement dissoutes dans le milieu marin et en quantité plus importante dans les premiers mois qui suivent le traitement. L'estimation des apports de toxiques dans les eaux conchylicoles doit tenir compte : du nombre de bateaux présents à une période déterminée dans une zone bien délimitée, du type de peinture employée, des périodes de traitement et du degré d'usure des revêtements qui est fonction de

l'ancienneté de la couche protectrice. On examinera donc l'ensemble de ces critères pour évaluer les quantités de cuivre et de composés organo-stanniques qui sont introduites dans les bassins conchylicoles du fait de l'utilisation des peintures anti-salissures.

1. Marennes-Oléron.

a) Apports en cuivre.

Ils sont essentiellement le fait des conchyliculteurs qui occupent le bassin et pratiquent les traitements pendant toute l'année. On considèrera donc que la quantité maximale annuelle de cuivre apportée correspond à celle qui a été utilisée dans les formulations. Sur la base de 21 t de peinture contenant 40 % de Cu_2O , la quantité maximale de cuivre introduite correspond à 7,5 t (soit environ 20,5 kg par jour). Les activités conchylicoles occupant la totalité de la superficie du bassin, on peut considérer qu'il n'existe pas de sources d'apport ponctuelles.

Si l'on compare ces quantités aux apports de cuivre venant de la Charente, c'est-à-dire 8 à 9 t/an (débit moyen annuel, 55 m^3/s ; teneur moyenne en Cu = 5 $\mu\text{g}/\text{l}$), et de la Seudre, 1 à 2 t/an (débit, 1 à 10 m^3/s ; teneur en Cu = 10 $\mu\text{g}/\text{l}$) on peut estimer que la contribution brute des peintures anti-salissures à la présence du cuivre dans les eaux du bassin de Marennes-Oléron n'est pas négligeable.

b) Apports en organo-stanniques.

Les résultats de nos enquêtes ont montré qu'ils pouvaient en première approximation être imputés en totalité à la navigation de plaisance qui a été localisée dans cinq secteurs du bassin. Nous avons tenté d'exprimer pour chacun de ces secteurs les quantités de TBT introduites dans le milieu à différentes périodes de l'année. Le tableau 11 donne les résultats de nos calculs basés sur :

- l'évolution du taux de lixiviation correspondant à une période de traitement fixée en avril ;
- le nombre de bateaux à l'hivernage dans chaque port ;
- une surface moyenne de coque traitée estimée à 10 m^2 par bateau.

Mois	Taux de lixiviation $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$	Douhet 100 bateaux TBT (kg)	Boyardville 290 bateaux TBT (kg)	Marennes 240 bateaux TBT (kg)	Seudre 50 bateaux TBT (kg)	La Tremblade 30 bateaux TBT (kg)
Avril à Juin	10	9 (0,1/jour)	26,1 (0,29/jour)	21,6 (0,24/jour)	4,5 (0,05/jour)	2,7 (0,03/jour)
Juillet Août	5	3 (0,05)	8,7 (0,145)	7,2 (0,12)	1,5 (0,02)	0,9 (0,01)
Septembre à Mars	2	4,2 (0,02)	12,2 (0,06)	10,1 (0,05)	2,1 (0,01)	1,2 (0,006)

TABL. 11. — *Evaluation des apports en organo-stanniques (TBT) dans les ports de plaisance du bassin de Marennes-Oléron au cours de l'année.*

Cette évaluation montre que les eaux du bassin reçoivent annuellement 115 kg de TBT qui, rapportés aux 2 t de peintures consommées sur le bassin, correspondraient à l'utilisation de formulations dont la concentration moyenne en TBT serait de l'ordre de 5,7 % ; ce qui est parfaitement possible.

2. Arcachon.

a) Apports en cuivre.

Les conchyliculteurs, principaux utilisateurs des peintures à base de Cu_2O , échelonnent leurs traitements tout au long de l'année. On considèrera donc que les apports sont constants dans

le temps et représentent annuellement 1,4 t de cuivre correspondant aux 1,6 t de Cu_2O contenues dans les 4 t de peintures utilisées. Sur ces bases, on peut estimer que 4 kg de cuivre environ sont déversés journalièrement dans les eaux du bassin à partir des ports ostréicoles, dont le plus grand nombre est situé sur la côte sud entre La Teste et Biganos.

b) *Apports en organo-stanniques.*

On peut tenter d'estimer les apports en composés organo-stanniques dans le bassin d'Arcachon sur la base de sa fréquentation par la flottille de plaisance, telle qu'elle apparaît dans le tableau 7, et des mêmes critères de taux de lixiviation et de surface moyenne de coque que ceux retenus pour Marennes-Oléron. Selon ces estimations, rassemblées dans le tableau 12, le bassin d'Arcachon recevrait annuellement une quantité importante d'organo-stanniques, c'est-à-dire de l'ordre de 1,3 t. Cette charge représente environ 10 fois celle que reçoit dans le même temps la région de Marennes-Oléron. Les apports journaliers sont environ 20 fois plus faibles en période d'hivernage que pendant le reste de l'année : ils sont identiques au printemps et pendant la fréquentation touristique des mois de juillet et août.

Période	Taux de lixiviation $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$	Nombre de bateaux	Localisation	TBT dissous (kg)	
				par jour	par période
Avril à Juin	10	7 700	Ports Mouillages	7,7	693
Juillet Août	5	16 000	Ensemble du bassin	8,0	480
Septembre à Mars	2	2 100	Hivernage dans les ports	0,42	88,2

TABL. 12. *Evaluation des apports en organo-stanniques (TBT) dans le bassin d'Arcachon en relation avec différentes périodes de l'année.*

La localisation de l'hivernage permet d'évaluer les charges ponctuelles pendant la période de septembre à mars. A partir de la fréquentation des ports de plaisance déterminée en février 1981 (tabl. 6), on peut estimer que les apports journaliers dans chaque zone d'hivernage s'établissent comme suit :

La Vigne	30 g/j
Andernos, Le Betzy	20
Taussat, Fontaine-Vieille	30
Cassy, Lanton	20
La Hume	12
Arcachon	300

C'est donc la côte sud, entre Arcachon et Meyran, qui reçoit environ les trois quarts des apports journaliers en période d'hivernage, alors que d'avril à septembre on peut considérer que l'ensemble du bassin est concerné.

Les apports dus à l'utilisation des peintures anti-salissures dans le bassin d'Arcachon sont caractérisés par : l'introduction de quantités pratiquement identiques de cuivre et d'organo-stanniques, soit respectivement 1,4 et 1,3 t/an ; la régularité des apports journaliers en cuivre et la variabilité dans le temps (1 à 20) de ceux en composés organo-stanniques et la localisation des principales sources d'émission en cuivre (toute l'année) et en organo-stanniques (de septembre à mars) dans la partie sud du bassin.

3. Devenir des apports.

Le devenir des apports en cuivre et organo-stanniques et, par conséquent, leur contribution à la contamination des eaux marines résulte d'un ensemble de phénomènes qui tendent, soit à

les disperser dans les masses d'eau par dilution et dégradation, soit à les concentrer par adsorption sur les matières en suspension et accumulation dans les niveaux trophiques. L'évaluation des concentrations résiduelles, qui ne peut être déduite de façon simple des apports, requiert l'emploi de modèles mathématiques et physiques complexes prenant en compte l'ensemble de ces phénomènes. En l'absence de tels moyens, on est généralement conduit à considérer que les mécanismes de dilution sont prépondérants à court terme et étroitement liés à l'importance des masses d'eaux en mouvement.

" L'étude des phénomènes hydrauliques régissant le bassin ostréicole de Marennes-Oléron ", effectuée en 1975 par le Laboratoire central d'Hydraulique de France, a montré que les eaux océaniques pénètrent au nord par le pertuis d'Antioche et qu'en période de jusant les eaux du bassin s'évacuent au sud par le Pertuis de Maumusson à raison de 100 à 177 millions de m³ par marée. Ces courants de marée entraînent une circulation des eaux autour de l'île d'Oléron qui favorise l'homogénéisation des masses d'eau et tend à éviter l'accumulation de polluants dans les chenaux. Si, dans ces conditions, on considère que les apports correspondant à une demi-journée se trouvent homogénéisés dans le volume d'eau présent dans le bassin à pleine mer (900 millions de m³), on peut en déduire l'augmentation des teneurs en cuivre et organo-stanniques des eaux du bassin, soit :

apports pendant 12 heures en saison estivale :

$$\text{cuivre } \frac{20,5}{2} = 10,25 \text{ kg ;}$$

$$\text{organo-stanniques } \frac{0,35}{2} = 0,175 \text{ kg ;}$$

augmentation des teneurs :

$$\text{cuivre } \frac{10,25}{900 \cdot 10^6} = 0,01 \text{ } \mu\text{g/l ;}$$

$$\text{organo-stanniques } \frac{0,175}{900 \cdot 10^6} = 0,0002 \text{ } \mu\text{g/l.}$$

Ces valeurs doivent être considérées comme des indications d'un ordre de grandeur ; les augmentations pouvant être localement plus élevées ou plus faibles. Elles tendent cependant à montrer que l'influence des apports provenant des peintures anti-salissures sur la contamination des eaux du bassin est très faible en raison essentiellement de conditions hydrologiques très favorables à leur dispersion.

Contrairement à la région de Marennes-Oléron, le bassin d'Arcachon ne possède qu'une seule zone d'échange avec l'océan constituée par un étroit chenal (les Passes), entre le cap Ferret et Petit-Nice, par lequel transite à la fois la totalité des eaux de flot et de jusant. On estime généralement à 130 et 420 millions de m³ les volumes d'eau évacués en jusant respectivement de morte et de vive eau. Malgré l'importance des masses d'eau en mouvement, le renouvellement des eaux se fait plus ou moins aisément dans les différentes parties du bassin. C'est ainsi, par exemple, que pendant le jusant les eaux de la partie est du bassin qui doivent circuler dans un grand nombre de chenaux parviennent difficilement aux " Passes " et sont refoulées à l'intérieur du bassin par le flot montant. Dans de telles conditions, il est difficile de présager des effets de la dilution sur les apports métalliques provenant des peintures anti-salissures, d'autant plus que les sources sont nombreuses et réparties sur le pourtour du bassin. S'il apparaît que dans le bassin de Marennes-Oléron les apports métalliques ont toute chance d'être rapidement dispersés, les conditions hydrographiques particulières du bassin d'Arcachon tendent à montrer que la répartition de la charge polluante dans le bassin se fait de façon hétérogène.

IV. — Contamination des mollusques par les métaux.

Les activités nautiques sont susceptibles d'entraîner, au moins localement, une élévation du niveau de contamination des biotopes par les métaux. Nous nous sommes donc préoccupés de comparer les teneurs dans les huîtres vivant d'une part dans les bassins conchylicoles de Marennes-Oléron, Arcachon, d'autre part à proximité immédiate d'importants chantiers de réparation navale tels que ceux de la rade de Brest et de l'estuaire du Blavet (Lorient).

1. Echantillonnage.

Des prélèvements de *Crassostrea gigas* et *Ostrea edulis* ont été effectués de mars à mai 1981 sur des gisements naturels et des parcs de culture. Pour que les échantillons prélevés soient représentatifs de la contamination du milieu, nous nous sommes assurés que les mollusques de parcs avaient séjourné au moins 6 mois sur les lieux de collecte. Le tableau 13 donne les lieux de prélèvement retenus et les caractéristiques des échantillons soumis à l'analyse.

2. Méthodes d'analyse.

Dès leur prélèvement, les échantillons constitués par une vingtaine d'individus ont été congelés et conservés à -18° C. Après décongélation et écoquillage, les glandes digestives, les branchies et les muscles adducteurs ont été séparés par dissection et lyophilisés en piluliers de verre.

Une aliquote de 1,5 g de chair a été minéralisée en réacteur téflon en chauffant à 140° C pendant 3 h, d'abord avec un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique additionné ensuite d'eau oxygénée. Les dosages ont été effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique, à la flamme air-acétylène pour le cuivre, le zinc et le fer, au four graphite pour le plomb, le cadmium et l'étain. Après dessiccation, les coquilles ont été broyées, lyophilisées et minéralisées en milieu acide dans un réacteur téflon (THIBAUD, 1980). Les dosages ont été effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique à la flamme air-acétylène pour le cuivre, le zinc, le fer, le calcium et le magnésium, et au four graphite pour le plomb, le cadmium et l'étain.

3. Résultats et interprétation.

Les résultats, exprimés en mg/kg de tissu lyophilisé pour la glande digestive, les branchies et le muscle, et par rapport à la teneur en calcium dans la coquille, sont rassemblés dans le tableau 14.

De façon générale, les métaux se retrouvent en quantité plus élevée dans la glande digestive et les branchies que dans le muscle adducteur. Dans les coquilles, les teneurs exprimées par rapport au calcium sont :

faibles et très peu variables d'un échantillon à l'autre pour le cadmium (0,1 à 0,4 $\mu\text{g}/\text{kg Ca}$) et l'étain (< 1 à 6 $\mu\text{g}/\text{kg Ca}$) ;

plus élevées en plomb dans deux échantillons d'huîtres plates de la rade de Brest ;

de l'ordre de 10 à 20 $\mu\text{g}/\text{kg Ca}$ pour le cuivre, sauf dans la rade de Brest (15 à 70) et pour l'échantillon du chenal de Comprian dans le bassin d'Arcachon qui en contient 112 $\mu\text{g}/\text{kg Ca}$.

En considérant les ordres de grandeur dans les organes, on remarquera que les concentrations les plus élevées sont situées dans : le bassin de Marennes-Oléron pour le plomb et le cadmium, la rade de Brest, le bassin d'Arcachon et le Blavet pour le cuivre et l'étain, le bassin d'Arcachon et le Blavet pour le zinc.

Cette répartition géographique de la contamination est quelque peu différente de celle dont on a connaissance par les déterminations effectuées dans le cadre du Réseau national d'Observation de la qualité du milieu marin (R.N.O.). La localisation des points de prélèvement choisie en fonction d'objectifs divergents est à l'origine de ces différences : le R.N.O. vise à déterminer le niveau de contamination moyen d'une région, alors que nous avons cherché à mettre en évidence des variations locales en relation avec les apports.

Lieux de prélèvement	Date 1981	Espèces	Taille (mm) (moy.)	Observations
<i>Rade de Brest</i>				
Kéraliou, Elorn rive gauche, parc en eau profonde de la Scorb	4-03	<i>O. edulis</i>	60-70 (66)	Présence de laitance
Elorn rive gauche, parc Berthou découvrant, reparquées 4 mois, origine Angleterre	10-03	<i>O. edulis</i>	60-80 (66)	Présence de laitance Quelques coquilles chambrées
Elorn rive gauche "Le Guern", Loperhet, parc Joncourt, autochtones	24-03	<i>O. edulis</i>	60-70 (63)	Présence de laitance
Elorn rive droite, baie Moulin blanc, parc Berthou eau profonde, autochtones	11-03	<i>O. edulis</i>	60-80 (69)	Présence de laitance
Elorn rive droite, Beurepos amont, parc le Donge P., autochtones	11-03	<i>O. edulis</i>	60-70	Présence de laitance
<i>Baie de Lorient</i>				
Blavet amont, gisement naturel	10-04	<i>O. edulis</i>	60-80 (67)	
Blavet, face Anse Steir Bouest	7-04	<i>C. gigas</i>	80-90 (84)	Malformation des coquilles Chambrage important
Blavet, aval près arsenal	10-04	<i>O. edulis</i>	60-90 (70)	
<i>Marennes-Oléron</i>				
Boyardville, chenal	-03	<i>C. gigas</i>	40	Fixation importante de balanes
Boyardville, parcs	-03	<i>C. gigas</i>	40-60 (52)	
<i>Arcachon</i>				
Bélisaire	5-03	<i>C. gigas</i>	60-80 (72)	
La Vigne, port	23-02	<i>O. edulis</i>	50-65 (48)	Quelques coquilles chambrées Peu de laitance
La Vigne, gisement naturel	23-02	<i>C. gigas</i>	50-70 (57)	Coquille en boule Peu de laitance
La Villa algérienne	5-03	<i>C. gigas</i>	70-100 (84)	
Les Jacquets	5-03	<i>C. gigas</i>	70-100 (79)	
Les Jacquets	23-02	<i>C. gigas</i>	50-90 (57)	Fixation importante de balanes
La Hillon, parcs	5-03	<i>C. gigas</i>	70	Coquille en boule
Comprian, chenal	5-03	<i>C. gigas</i>	70-90 (80)	
Gujan, chenal	5-03	<i>C. gigas</i>	80-100 (87)	Valve supérieure friable
Arams	5-03	<i>C. gigas</i>	50-60 (55)	Coquille en boule
Les Hosses	5-03	<i>C. gigas</i>	70-100 (82)	
Grand Banc	5-03	<i>C. gigas</i>	90-120 (100)	Présence de laitance
<i>Saint-Jean-de-Luz</i>				
Pont de Nivelle	10-02	<i>C. gigas</i>	70-110 (88)	

TABL. 13. — Lieux de prélèvement et caractéristiques des échantillons d'huîtres plates *O. edulis* et creuses *C. gigas*.

Echantillon/Organe		Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Sn
<i>Rade de Brest</i>							
Keraliou	G. d.	1,9	2,52	66,1	774	316	1,42
	Bran.	2,3	2,17	70,5	1 148	139	1,34
	Mus.	1,5	2,56	8,6	268	78	< 0,5
	Coq.	4,6	0,1	15	32	745	< 1
Elorn R.G.	G. d.	3,4	4,90	591,8	3 251	360	2,79
	Bran.	3,5	3,79	568,9	2 937	294	2,09
	Mus.	1,6	3,77	68,9	671	59	< 0,5
	Coq.	4,1	0,2	70	59	1 085	6
Elorn R.G. "Le Guern"	G. d.	2,2	1,96	69,7	1 898	325	1,26
	Bran.	2,4	2,77	83,8	2 002	296	1,9
	Mus.	1,1	1,42	10,7	554	94	< 0,5
	Coq.	17,6	0,2	30	10	5 168	2
Elorn R.D. Moulin blanc	G. d.	1,9	3,95	45,4	1 202	285	0,54
	Bran.	2,1	3,81	89,1	1 902	180	< 0,5
	Mus.	1,4	3,89	6,8	391	62	< 0,5
	Coq.	3,1	0,2	12	26	1 265	3
Elorn R.D. Beaurepos	G. d.	2,7	1,57	89,4	1 738	282	1,34
	Bran.	3,2	1,85	168,6	2 986	329	1,57
	Mus.	2,3	1,23	14,5	667	72	< 0,5
	Coq.	15,0	0,2	31	11	5 771	< 2
<i>Baie de Lorient</i>							
Balvet amont	G. d.	2,8	4,31	326,2	3 225	592	1,4
	Bran.	3,4	2,98	332,1	4 354	483	2,7
	Mus.	1,8	2,32	27,9	887	99	1,4
	Coq.	4,6	0,2	14,0	55	1 750	≈ 3
Blavet anse Steir Bouest	G. d.	4,4	4,22	402,8	6 277	921	2,5
	Bran.	3,3	3,66	394,1	6 279	717	1,5
	Mus.	1,6	1,14	48,7	1 150	110	1,4
	Coq.	9,6	0,4	15	71	5 220	1
Blavet Arsenal	G. d.	2,5	3,73	223,6	2 965	307	1,5
	Bran.	2,7	2,81	272,0	4 718	551	2,2
	Mus.	1,5	2,21	30,7	1 419	106	1,3
	Coq.	4,1	0,3	11	49	1 600	1
<i>Marennes-Oléron</i>							
Boyardville Chenal	G. d.	3,9	11,75	215,3	2 465	766	0,93
	Bran.	5,1	13,12	228,2	2 746	602	< 0,5
	Mus.	1,4	3,15	27,6	506	196	0,6
	Coq.	3,7	0,2	13	53	4 687	< 1
Boyardville parc	G. d.	4,6	9,85	211,0	2 510	1 111	< 0,5
	Bran.	3,2	10,84	229,0	2 438	585	< 0,5
	Mus.	1,1	2,54	16,4	367	182	< 0,5
	Coq.	5,3	0,2	14	42	7 096	≈ 1
<i>Arcachon</i>							
Bélisaire	G. d.	1,9	5,15	78,5	1 269	652	0,71
	Bran.	2,5	6,79	166,6	2 521	539	0,55
	Mus.	1,2	3,73	21,5	502	108	< 0,5
	Coq.	3,6	0,1	11	29	696	≈ 3

TABL. 14. — Teneurs en métaux dans les glandes digestives (G. d.), les branchies (Bran.), les muscles adducteurs (Mus.) en mg/kg de chair lyophilisée et dans la coquille (Coq.) exprimées en µg/kg de calcium.

Echantillon/Organe		Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Sn
La Vigne port	G. d.	3,2	8,26	402,1	6 408	691	7,03
	Bran.	4,1	6,11	577,5	6 076	961	17,37
	Mus.	1,6	7,19	78,6	2 954	369	7,8
	Coq.	4,3	0,2	18	71	17 495	< 1
La Vigne Gisement	G. d.	2,4	4,14	125,8	2 800	575	0,59
	Bran.	1,7	3,76	200,8	3 829	435	< 0,5
	Mus.	1,4	1,85	18,8	621	118	
	Coq.	6,5	0,3	14	52	2 106	< 2
Villa Algérienne	G. d.	2,7	3,81	76,1	1 659	907	1,06
	Bran.	2,9	4,62	127,7	2 779	565	< 0,5
	Mus.	1,4	1,59	11,7	520	112	< 0,5
	Coq.	4,4	0,2	14	36	1 802	6
Les Jacquets	G. d.	1,5	1,92	61,7	1 745	417	0,73
	Bran.	2,2	2,43	102,5	2 468	333	0,53
	Mus.	1,4	0,79	8,0	365	54	< 0,5
	Coq.	5,5	0,2	14	52	3 548	< 1
Les Jacquets	G. d.	2,6	1,80	77,6	2 077	653	0,85
	Bran.	1,5	1,98	62,0	1 362	456	< 0,5
	Mus.	1,3	0,46	4,3	259	58	< 0,5
	Coq.	5,3	0,2	11	84	2 709	< 1
La Hillon	G. d.	2,5	2,05	58,8	1 135	988	< 0,5
	Bran.	2,6	2,78	95,0	1 748	532	0,83
	Mus.	1,3	0,62	4,2	245	132	0,5
	Coq.	4,0	0,2	13	39	1 693	< 1
Comprian	G. d.	1,9	2,96	344,9	1 960	563	0,99
	Bran.	1,7	2,37	599,6	2 926	273	0,63
	Mus.	1,2	0,98	56,5	481	66	< 0,5
	Coq.	5,4	0,1	112	58	4 151	< 1
Gujan	G. d.	2,1	2,48	106,8	3 205	619	1,06
	Bran.	2,0	2,59	126,7	3 131	470	0,65
	Mus.	1,4	0,50	4,0	388	84	< 0,5
	Coq.	5,7	0,1	13	59	3 892	≈ 3
Arams	G. d.	2,8	1,72	173,6	2 123	1 053	1,23
	Bran.	2,6	2,38	365,2	3 636	562	1,93
	Mus.	1,5	0,86	22,4	441	170	1,0
	Coq.	9,2	0,3	16	70	3 737	< 1
Les Hosses	G. d.	3,0	3,12	99,9	2 718	539	0,73
	Bran.	3,2	2,51	128,7	3 357	370	1,11
	Mus.	1,0	0,59	8,3	458	75	0,6
	Coq.	8,6	< 0,1	17	50	4 374	< 1
Grand Banc	G. d.	3,0	3,18	64,8	2 533	861	1,05
	Bran.	2,4	2,57	100,4	2 763	352	0,64
	Mus.	1,2	0,94	12,8	631	192	< 0,5
	Coq.	6,2	0,2	12	34	2 976	< 1
<i>Saint-Jean-de-Luz</i>							
Pont de Nouvelle	G. d.	4,7	3,07	235,8	4 645	1 308	1,25
	Bran.	7,4	5,30	317,1	4 911	1 027	3,5
	Mus.	1,6	1,42	36,3	1 038	141	0,6
	Coq.	9,9	0,2	18	79	3 895	≈ 3

TABLE 14. — (Suite). Teneurs en métaux dans les glandes digestives (G. d.), les branchies (Bran.), les muscles adducteurs (Mus.) en mg/kg de chair lyophilisée et dans la coquille (Coq.) exprimées en µg/kg de calcium.

Les ordres de grandeur des teneurs en cuivre, zinc et étain mettent en relief les régions où la protection des embarcations contre les salissures (peintures) ou la corrosion (cathodes en zinc) peut être à l'origine d'un accroissement de la contamination des huîtres ; ce sont la rade de Brest, le Blavet et le bassin d'Arcachon. Le bassin de Marennes-Oléron ne semble pas affecté par ce type d'activité ; la présence de quantités élevées de plomb et cadmium dans le chenal de Boyardville et les parcs avoisinants est vraisemblablement due à des conditions géomorphologiques particulières. Des variations significatives du taux de contamination peuvent être observées à l'intérieur de chaque zone d'échantillonnage, en fonction de la position des points de prélèvement.

En rade de Brest, les huîtres les plus contaminées sont situées dans le parc découvrant, sur la rive gauche de l'Elorn, où l'on relève pour tous les métaux analysés des valeurs supérieures à celles des autres échantillons. Les différences sont particulièrement marquées pour les teneurs en cuivre, étain et zinc qui, dans la glande digestive, sont respectivement 13 fois, 5 fois et 4 fois plus élevées que les valeurs les plus faibles. La contamination de ce secteur est confirmée par la présence, en quantité plus importante, de cuivre, zinc et étain dans les coquilles, dont quelques rares exemplaires possédaient des chambres remplies de gel. Pour les autres prélèvements, les teneurs dans la glande digestive sont du même ordre de grandeur pour l'étain (1,26 à 1,42 mg/kg) et varient d'un facteur 2 pour le cuivre et 2,4 pour le zinc. Nos résultats tendent à montrer que la contamination des mollusques de la rade de Brest par l'étain et localement par le cuivre et le zinc est liée aux apports dus à l'activité navale.

Dans le Blavet, la contamination par le zinc et l'étain est légèrement plus élevée dans l'anse de Steir Bouest que dans les parties situées en amont et en aval. Tous les échantillons analysés renferment de l'étain en quantités comparables à celles trouvées en rade de Brest.

Les échantillons analysés dans le *bassin de Marennes-Oléron* ne montrent pas de différences significatives entre les teneurs en Pb, Cd, Cu, Zn et Fe dans les huîtres prélevées dans le chenal de Boyardville fréquenté par la plaisance, et celles provenant des parcs situés à proximité. Les teneurs en étain sont inférieures au seuil de détection (0,5 mg/kg) dans les huîtres de parc, et légèrement plus élevées (0,93 mg/kg) dans la glande digestive des huîtres provenant du chenal. Ces résultats tendent à montrer que l'utilisation des peintures à base d'organo-stanniques sur les rives du chenal de Boyardville, que nous avons estimée à 900 kg/an, a un effet très limité sur la contamination des huîtres du chenal et indécélable, selon notre technique d'analyse, sur celle des huîtres de parc situées à la sortie du chenal.

Dans le *bassin d'Arcachon* (fig. 11), la contamination des huîtres par les métaux traceurs des activités navales (Sn, Cu, Zn) est très différente d'un point de prélèvement à l'autre, mais varie dans le même sens : généralement à une teneur élevée de l'un de ces métaux correspondent des concentrations élevées des deux autres. Les teneurs les plus faibles ont été trouvées au centre du bassin à La Hillon, où pour l'étain, le cuivre et le zinc dans la glande digestive elles sont respectivement de < 0,5 ; 58,8 et 1 135 mg/kg de tissu lyophilisé. La contamination est également faible au nord du bassin dans les parcs situés en face " Les Jacquets " ainsi que dans les " Passes " à hauteur de Bélisaire.

Pour les autres points, on remarque surtout la contamination très élevée du prélèvement effectué dans le port de La Vigne (268 bateaux). Les teneurs en étain dans la glande digestive, les branchies et le muscle y sont nettement plus fortes que celles que nous avons rencontrées dans les zones apparemment plus exposées de la rade de Brest et du Blavet. Ce même échantillon renferme environ 14 fois plus d'étain, 7 fois plus de cuivre et 6 fois plus de zinc que celui prélevé à La Hillon. Ces résultats montrent que à l'intérieur d'un port de plaisance les peintures anti-salissures à base d'organo-stanniques ou d'oxyde cuivreux ainsi que les cathodes en zinc contribuent de façon notable à la contamination du milieu. L'étendue de la pollution portuaire peut être appréciée en la comparant à celle du gisement naturel d'huîtres distant de 200 m environ de l'entrée du port. Les résultats montrent qu'à cette distance la teneur en étain dans la glande digestive est divisée par 12, celle en cuivre par 3 et celle en zinc par 2. Ceci confirme le caractère très localisé de la contamination des mollusques par l'étain, tel que nous l'avons déjà mis en évidence dans le bassin de Marennes-Oléron entre le chenal de Boyardville et les parcs avoisinants. On remarquera également que les apports en cuivre et en zinc, en raison vraisem-

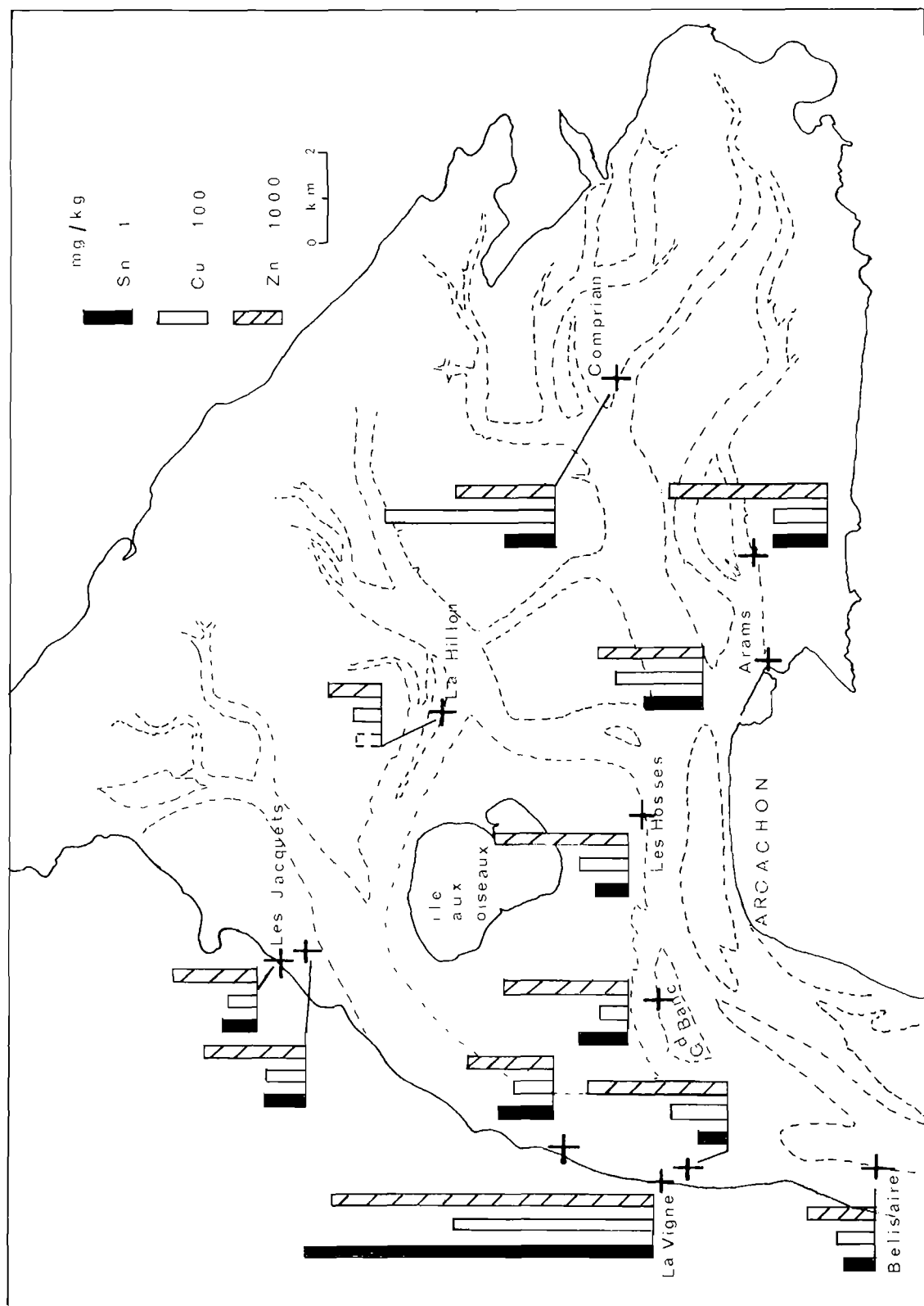


Fig. 11. — Répartition des teneurs en Sn, Cu et Zn dans la glande digestive des huîtres du bassin d'Arcachon.

blement de l'aptitude de ces métaux à s'accumuler dans les mollusques, ont un impact géographique plus étendu que l'étain.

Certains échantillons présentent des teneurs nettement différentes de celles que l'on rencontre généralement dans les chenaux où ils ont été prélevés. C'est en particulier le cas du prélèvement effectué dans le chenal de Compran pour lequel la teneur en étain est faible, celle en zinc normale, mais la présence de cuivre anormalement élevée soit, exprimée en mg/kg de tissu lyophilisé, 344,9 dans la glande digestive, 599,6 dans les branchies, 56,5 dans le muscle et 112 µg/kg Ca dans la coquille. Les valeurs rencontrées dans ce secteur entre 1978 et 1980 (THIBAUD, non publié) se situent généralement, selon la saison, entre 50 et 150 mg/kg de lyophilisat pour l'ensemble des chairs homogénéisées. Cette contamination peut s'expliquer par un apport local momentané, ou être le résultat d'un artefact.

L'unique prélèvement effectué à Saint-Jean-de-Luz met en évidence la présence de zinc en concentration élevée dans les glandes digestives et les branchies, et d'étain dans les branchies. Les teneurs en plomb, cadmium, cuivre et fer sont du même ordre de grandeur que celles habituellement rencontrées dans cette zone.

4. Conclusion.

Nos résultats montrent que dans les zones conchylicoles de Marennes-Oléron et d'Arcachon, l'influence des apports métalliques dus aux activités navales sur la contamination des huîtres est globalement moins sensible que dans les zones industrialo-portuaires de la rade de Brest, de l'estuaire du Blavet et de Saint-Jean-de-Luz. L'étain libéré par les peintures anti-salissures peut accroître localement la contamination des mollusques, mais la zone polluée semble plus restreinte que celle affectée par le cuivre ou le zinc.

C. - Impact sur la conchyliculture

L'emploi des peintures anti-salissures introduit dans le milieu marin des quantités non négligeables de substances toxiques. Il est donc important d'examiner si ces apports sont susceptibles d'avoir une influence directe sur la productivité des zones conchylicoles.

L'exploitation de l'huître creuse *Crassostrea gigas* est, depuis quelques années, contrariée dans certains bassins ou zones conchylicoles par un captage de naissain anormalement faible et par des malformations de la coquille constituées par l'apparition de chambres renfermant une substance gélatineuse. Les matières actives contenues dans les peintures et plus particulièrement les organo-stanniques ont été suspectés d'être à l'origine de ces perturbations. L'examen des données bibliographiques et les premiers résultats de nos recherches permettent d'apporter des preuves de l'influence néfaste des organo-stanniques.

I. — Influence sur la reproduction des huîtres.

Les conditions de milieu, température, salinité et turbidité, jouent un rôle important dans l'émission des larves, leur développement et la fixation (captage) sur les collecteurs immergés à cet effet. De ce fait, l'importance du captage présente souvent un caractère irrégulier lié aux conditions de milieu existant au moment des pontes.

Dans le bassin d'Arcachon, le captage a été pratiquement nul en 1977, 1978 et 1979, alors qu'il était considéré comme bon, voire excellent, en 1973, 1975 et 1976. Les examens des pêches de larves ont montré qu'en juillet 1980, comme les trois années précédentes, les embryons avaient perdu leur pigmentation et arrêté leur croissance dès les premiers jours après les pontes. La destruction quasi totale du stock est intervenue avant le huitième jour et seules quelques véligères sont parvenues au stade « évolué » ou « moyenne » (160 à 235 µm). Par contre, à partir de la mi-août jusqu'à début septembre, la présence de façon quasi permanente de larves « grosses » (< 235 µm) a permis d'assurer la collecte de naissain sur l'ensemble du bassin. A titre de comparaison :

en Gironde, où le captage a été normal voire excellent ces quatre dernières années, les meilleures récoltes ont été effectuées sur les collecteurs posés avant la mi-août ;

dans le bassin de Marennes-Oléron, le captage a été excellent et supérieur à ceux obtenus les années précédentes dans tous les secteurs, à l'exception des hauts de Seudre perturbés par des phénomènes d'eutrophisation.

Les études *in situ* et en laboratoire de HIS et ROBERT (1981 *b*) sur les causes de mortalités larvaires de *C. gigas* dans le bassin d'Arcachon ont montré que : les géniteurs vivant dans le bassin n'étaient pas des hybrides stériles et donnaient des embryons se développant normalement en laboratoire en présence de nourriture adaptée, la dégénérescence des larves dans le milieu naturel était imputable à l'absence de nanoplancton spécifique de la nutrition des larves D pendant les premiers jours de leur vie pélagique.

Aussi, bien que les mauvaises conditions hydrologiques observées dans le bassin en 1977, 1978 et 1979 aient contribué à la pauvreté du captage, il n'est pas impossible que les eaux du bassin renferment des substances susceptibles d'agir : soit sur la vie des larves par toxicité aiguë, soit par action toxique directe sur le développement du nanoplancton nécessaire à la nutrition des larves, soit sur le développement embryonnaire en interférant sur certains processus de biosynthèse qui conduisent à une composition biochimique anormale des larves, laquelle est à l'origine des perturbations observées quand les réserves vitellines sont épuisées. Ce type de phénomène a récemment été observé par des chercheurs canadiens dans des élevages de salmonidés.

Les chances pour que les apports en cuivre, zinc et organo-stanniques provenant des activités nautiques soient à l'origine de phénomènes toxiques peuvent être évaluées en comparant les doses létales obtenues lors des tests en laboratoire, avec les teneurs rencontrées dans les eaux. Le tableau 15 donne les teneurs en cuivre et zinc, exprimées en $\mu\text{g/l}$ d'eau brute, trouvées pendant la période de reproduction, c'est-à-dire de juin à septembre 1980, aux stations du "Réseau national d'Observation de la qualité du milieu marin" dans le bassin d'Arcachon et de Marennes-Oléron. En comparant ces valeurs aux concentrations létales données par la bibliographie pour les larves de *C. gigas*, c'est-à-dire 100 % de mortalité à 20 $\mu\text{g/l}$ de cuivre et 0 % de mortalité à 75 $\mu\text{g/l}$ de zinc, on en déduit que les teneurs en cuivre et en zinc sont la plupart du temps inférieures aux concentrations létales, et du même ordre de grandeur dans les deux bassins.

Teneurs en $\mu\text{g/l}$		Arcachon			Marennes-Oléron	
		Comprian	Thiers	Arguin	Moulière	Fort Boyard
Cuivre	juin	2,22	1,99	1,74	2,71	4,12
	juillet	0,28	7,40	12,6	5,20	2,71
	août	0,68	6,27	0,38	5,74	11,5
	septembre	2,31	0,39	0,38	0,51	0,47
Zinc	juin	9,28	12,9	33,8	9,44	8,52
	juillet	9,8	8,3	19,11	145,3	39,8
	août	1,00	116,5	11,4	11,7	5,1
	septembre	9,96	16,85	11,0	19,0	5,1

TABLE. 15. — Teneurs en cuivre et zinc dans les eaux des bassins d'Arcachon et de Marennes-Oléron au cours de la période de reproduction 1980.

En considérant que les analyses dans l'eau brute prennent en compte le cuivre et le zinc contenus dans la phase particulaire et n'ayant pas d'action toxique directe, on peut admettre que les niveaux de présence du cuivre et du zinc dans le bassin d'Arcachon ne sont pas directement responsables des mortalités de larves observées en juin et juillet 1980. Ceci est d'ailleurs confirmé par le bon déroulement du captage à Marennes-Oléron où les teneurs en cuivre et en zinc étaient du même ordre de grandeur pendant cette période.

On doit également tenir compte des effets synergiques ou antagonistes sur la toxicité du cuivre et du zinc dus à la présence d'autres métaux toxiques dans le milieu. Les récents travaux expérimentaux de MAC INNES (1981), consacrés à l'étude des effets d'un enrichissement du milieu simultanément en mercure, cuivre et zinc sur le développement d'embryons d'huîtres *Crassostrea virginica*, apportent des données nouvelles sur l'importance relative de ces deux phénomènes. Si

l'on reporte sur le diagramme établi par MAC INNES les intervalles de variation des teneurs en métaux dans les bassins de Marennes-Oléron et Arcachon (fig. 12), on constate qu'elles sont insuffisantes pour entraîner des anomalies chez 10 % des larves. Ceci est à attribuer aux teneurs faibles en élément le plus toxique (Hg), voisines de $1 \mu\text{g/l}$ dans la zone d'apport de la Charente et n'excédant pas $0,7 \mu\text{g/l}$ dans le bassin d'Arcachon. En ce qui concerne les interactions entre éléments métalliques, les résultats de MAC INNES montrent que pour une solution contenant $5 \mu\text{g/l}$ de mercure, $8 \mu\text{g/l}$ de cuivre et $100 \mu\text{g/l}$ de zinc sous forme de chlorures ou de nitrates, les

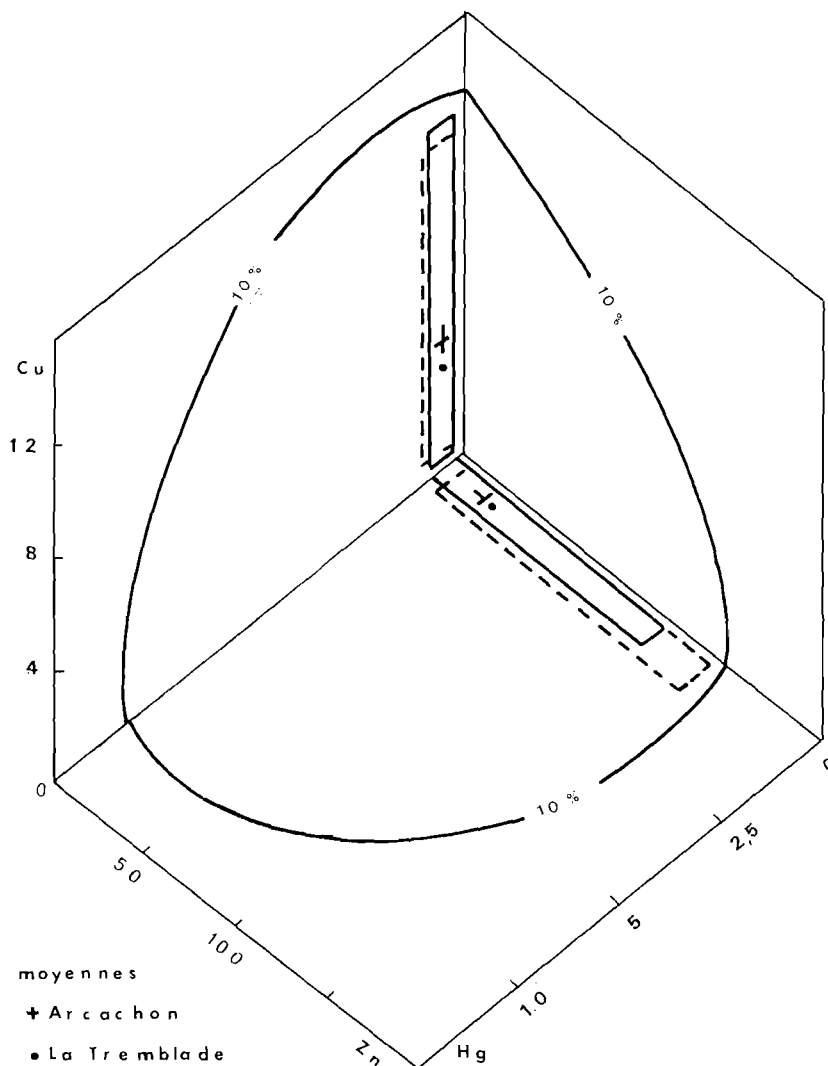


FIG. 12. — Position des intervalles de variation des teneurs en métaux ($\mu\text{g/l}$) dans le bassin de Marennes-Oléron (---) et Arcachon (—) par rapport à la courbe représentant 10 % de larves anormales (d'après MAC INNES, 1981).

effets toxiques sont simplement additionnés. Une telle association métallique comprend des concentrations individuelles plus élevées que celles habituellement rencontrées dans les eaux des deux bassins conchylicoles. Compte tenu des écarts pouvant exister entre des résultats expérimentaux et leur application sur le terrain, l'ensemble de ces données tend à conforter l'hypothèse selon laquelle le mercure, le cuivre et le zinc à l'état d'ion métallique dissous ne sont pas responsables des anomalies de captage constatées depuis quelques années dans le bassin d'Arcachon.

La recherche de très faibles quantités (inférieures au $\mu\text{g/l}$) d'organo-stanniques dans les eaux se heurte à de nombreuses difficultés analytiques, et de ce fait, contrairement aux métaux lourds, on ne dispose pas de données sur leur niveau de présence dans les eaux conchylicoles. Nous nous sommes cependant préoccupés de savoir qu'elles étaient les teneurs en métaux et particulièrement en étain dans les gonades des huîtres, afin de mettre en évidence une éventuelle contamination qui pourrait avoir des effets sur la gamétogenèse. Le tableau 16 qui rassemble les valeurs

Géniteurs	Echantillons	Teneurs mg/kg poids humide					
		Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Sn
<i>Bassin d'Arcachon</i> autochtones 5 ans (Grand Banc) 7-7-1980	chair	0,26	0,37	12,7	421	44	< 0,15
	gamètes ♂	0,15	0,04	1,3	26	17	0,95
	gamètes ♀	0,19	0,05	2,6	46	24	0,23
origine Charente (2,5 ans) reparquées depuis 4 mois 12-7-1980	chair	0,16	0,22	11,5	245	55	< 0,15
	gamètes	0,09	0,03	4,5	60	23	< 0,15
<i>Gironde (La Fosse)</i> 1-7-1980	gonades	0,39	5,81	63,6	459	91	< 0,15
	gamètes	0,30	2,71	19,2	126	40	0,25
<i>Seudre (Mouillelande)</i> 3 ans sur parcs	gamètes ♂	0,25	0,51	26,1	209	86	0,64
	gamètes ♀	0,34	0,43	31,7	267	87	0,26
<i>Quiberon</i> 9-7-1980	chair	0,31	0,41	14,2	385	75	< 0,15
	gamètes ♀	0,23	0,10	5,2	76	28	< 0,15
18-7-1980	chair	0,28	0,46	8,2	195	61	< 0,15
	gamètes ♀	0,14	0,13	4,2	99	29	< 0,15

TABL. 16. — Teneurs en métaux dans les gamètes de géniteurs *C. gigas* provenant de différentes régions.

obtenues à partir de géniteurs de différentes zones conchylicoles montre que les teneurs en plomb, cadmium, cuivre et zinc, sont plus faibles dans les gamètes issues de géniteurs du bassin d'Arcachon que dans celles des trois autres régions : les concentrations les plus élevées étant rencontrées en Gironde pour le cadmium et en Seudre pour le cuivre, le zinc et le fer. En ce qui concerne l'étain, les valeurs sont inférieures au seuil de détection dans les produits sexuels provenant d'huîtres de Quiberon ainsi que dans ceux des huîtres originaires de Charente et reparquées depuis quatre mois dans le bassin d'Arcachon : elles sont du même ordre de grandeur pour Mouillelande (Seudre) et le Grand Banc (Arcachon). Il semble donc que la concentration en étain dans les produits sexuels soit habituellement inférieure à 0,15 mg/kg de poids frais, mais que les géniteurs vivant dans certains secteurs produisent des gamètes contenant des quantités décelables. L'enrichissement en étain des produits sexuels des huîtres vivant dans le secteur de "Mouillelande" a été confirmé en y repaquant en juillet 1981 des huîtres mères prélevées sur le gisement naturel des "Flamands" dans le centre du bassin de Marennes-Oléron. Les teneurs en étain total mesurées début août 1981 dans les gamètes étaient comprises entre < 0,1 et 0,2 mg/kg de poids frais pour les géniteurs des Flamands, 0,2 et 0,7 pour ceux autochtones de Mouillelande, 0,4 et 0,5 pour ceux originaires des Flamands et transférés depuis 18 jours à Mouillelande. Il n'est pas possible de savoir si les concentrations rencontrées sont suffisamment élevées pour perturber l'embryogénèse, mais les observations effectuées depuis plusieurs années démontrent que les géniteurs des Flamands ont une fécondité supérieure à ceux de Mouillelande.

En l'absence de données précises sur les niveaux de présence des organo-stanniques dans les eaux, il est difficile d'établir une relation directe entre les apports dus aux peintures anti-salissures et les anomalies de captage dans le bassin d'Arcachon. Cependant, en raison de sa toxicité élevée pour les embryons d'huîtres, le TBT présente un danger pour le développement et la fixation larvaire.

II. — Influence sur la calcification.

1. Les anomalies de calcification.

Elles sont constituées par un feuilletage de la coquille avec formation d'un gel interlamellaire. Elles ont été observées pour la première fois en 1974 chez l'huître creuse *C. gigas* du bassin d'Arcachon ; depuis 1979 elles concernent à des degrés divers la plupart des centres ostréicoles de l'Atlantique.

HÉRAL *et al.* (1981 a) ont décrit le déroulement du phénomène dans le bassin de Marennes-Oléron en distinguant trois phases successives :

hypersecrétion d'un gel apparaissant brutalement début juillet et de manière synchrone entre les populations d'âges différents ;

dépôt d'une fine couche calcique englobant totalement le gel 15 jours après son apparition et formant une poche gélatineuse ;

disparition du gel fin octobre début novembre. Le développement des poches gélatineuses se traduit par une pousse en épaisseur de la coquille dont une coupe longitudinale laisse apparaître une structure feuilletée (fig. 13). La présence de gel est signalée dans tous les secteurs du bassin mais l'épaississement anormal de la coquille n'est constatée qu'à Boyardville et dans les chenaux et les hauts de Seudre. Les claires de la Seudre et de l'île d'Oléron ne sont pas atteintes même sous forte densité d'élevage.



FIG. 13. — Coquilles d'huître présentant une croissance anormale en épaisseur de la valve supérieure et coupe longitudinale montrant la structure en lamelle des valves supérieures et inférieures.

A Arcachon l'ensemble du bassin est concerné, mais les huîtres transférées dans d'autres centres conchylicoles (Quiberon - Normandie) retrouvent un développement normal.

Les travaux de KRAMPITZ (1980-1981) ont prouvé que :

les séquences en acides aminés sont différentes dans la protéine de calcification normale et dans le gel. La sérine qui assure le mécanisme de fixation du calcium dans la protéine de calcification normale est absente du gel qui par contre est riche en thréonine qui ne peut fixer Ca^{2+} . De ce fait, les composants du gel se révèlent être des inhibiteurs de calcification ;

il était possible de modifier expérimentalement la biosynthèse protéique des huîtres normales pour leur faire produire une protéine similaire au gel. Cette perturbation métabolique a été obtenue par injection d'extraits de plancton prélevés dans le bassin d'Arcachon. Dans les mêmes conditions du sérum physiologique, des eaux et des extraits de plancton prélevés en Bretagne se sont révélés sans effet ;

des extraits de plancton du bassin d'Arcachon peuvent provoquer des effets tératogènes quand ils sont injectés dans des œufs fécondés de poules.

Ces données tendent à démontrer que les anomalies de calcification sont dues à une perturbation de la biosynthèse de la protéine de calcification et que le plancton, soit parce qu'il contient des espèces toxiques, soit en tant que véhicule de substances toxiques présentes dans le milieu, peut jouer un rôle important dans les mécanismes qui conduisent à la malformation des coquilles.

2. Relations entre les ports de plaisance et les anomalies de calcification.

Dans le bassin de Marennes-Oléron, les secteurs où apparaissent les anomalies de calcification sont localisés au niveau des chenaux de la Seudre et à proximité du chenal de Boyardville, c'est-à-dire à proximité de zones d'hivernage de bateaux de plaisance (fig. 4 et 5). Les observations effectuées dans le secteur de Boyardville ont mis en évidence depuis 1975, date de création du port de plaisance, des difficultés d'élevage des huîtres sur les parcs situés au sud du chenal.

HÉRAL *et al.* (1981 *b*) ont étudié la répartition géographique des malformations de la coquille des huîtres de deux ans, en déterminant le rapport entre longueur (L_v) et épaisseur (E_v) de la valve supérieure. Sur les parcs situés au sud du chenal le rapport $\frac{L_v}{E_v}$ varie entre 4 et 11 et permet de définir trois régions ; au fur et à mesure que l'on s'éloigne du chenal :

de 0 à 1 km $\frac{L_v}{E_v} = 4$ à 5 « gauffrage » important, huîtres de petite taille prenant une forme caractéristique de « boulet » ;

de 1 km à 1,5 km $\frac{L_v}{E_v} = 6$ à 8 zone intermédiaire avec pousse en longueur et en épaisseur ;

de 1 km à 2 km $\frac{L_v}{E_v} > 9$ zone subnormale.

Ces parcs se trouvant dans une région riche en phytoplancton et éloignée des apports de la Charente, il y a tout lieu de penser que ce sont les eaux évacuées par le chenal de Boyardville qui sont à l'origine des anomalies de croissance constatées dans cette zone. Il existe donc dans ce cas une relation entre l'importance des malformations et la proximité du port de plaisance.

3. Rôle du TBT dans les anomalies de calcification.

Afin de déterminer si les organo-stanniques présents dans les eaux des ports de plaisance pouvaient être responsables des anomalies de croissance et de calcification de la coquille de *C. gigas*, nous avons tenté de provoquer expérimentalement la formation de gel chez des huîtres non atteintes en les mettant en présence de peintures contenant du TBT. Pour ce faire, des huîtres captées en Seudre en 1978 et élevées sur le banc de Dagnas (Marennes-Oléron) ont été réparties en différents lots placés début juin 1981 dans le port de Boyardville, en Seudre et dans des bacs expérimentaux dont l'alimentation et l'évacuation en eau était synchrone avec le rythme des marées. Une source de TBT était introduite dans les bacs sous forme d'une plaque de surface connue enduite de peinture à base de TBT. Le volume d'eau transitant journalièrement dans chaque bac a été mesuré afin de déterminer l'ordre de grandeur des concentrations en TBT dans l'eau

en se basant sur un taux de lixiviation moyen de $5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$. Le comportement des huîtres placées dans les bacs et le milieu naturel (port de Boyardville, Seudre) a été régulièrement observé et les mortalités comptabilisées. Des prélèvements d'échantillons ont été effectués régulièrement en vue de déterminer la teneur des mollusques en plomb, cadmium, cuivre, zinc et étain.

Les observations ont montré que des malformations de la coquille se développaient chez les huîtres placées dans le port de Boyardville ou dans les bacs contenant de la peinture à base de TBT. Parallèlement, les témoins dans le milieu naturel ou dans les bacs dépourvus de peinture ne présentaient pas de malformation des coquilles. Le gel s'est formé après 100 jours de stabulation dans le port de plaisance et 110 jours dans le bac le moins contaminé où la concentration théorique en TBT a été estimée à $0,2 \mu\text{g}/\text{l}$.

Les premières mortalités sont apparues au bout de 70 jours dans le port de Boyardville et ont atteint 50 % après 130 jours. Dans le bac le plus contaminé ($2 \mu\text{g}/\text{l}$), les huîtres ont été totalement décimées au bout d'un mois, alors que le taux de mortalité atteignait 30 % après 113 jours d'expérimentation dans le bac à $0,2 \mu\text{g}/\text{l}$.

Les analyses de métaux ont mis en évidence une importante accumulation d'étain dans les chairs des huîtres en présence de TBT. La contamination atteignait $110 \text{ mg}/\text{kg}$ de poids sec dans les chairs des huîtres de Boyardville après 78 jours d'expérience, tandis que dans le bac expérimental à $0,2 \mu\text{g}/\text{l}$, les teneurs maximales étaient obtenues au bout de 35 jours avec $25 \text{ mg}/\text{kg}$ de poids sec. Parallèlement, les teneurs en étain dans les témoins sont demeurées inférieures au seuil de détection ($1 \text{ mg}/\text{kg}$). L'accumulation en étain semble avoir pour conséquence une diminution notable des teneurs en cuivre et en zinc par rapport aux témoins alors que les teneurs en plomb et cadmium ne subissent pas de perturbation.

Ces expérimentations démontrent que le TBT peut à très faible concentration entraîner des mortalités à moyen terme chez les huîtres adultes, provoquer une accumulation d'étain dans les tissus en perturbant le métabolisme du cuivre et du zinc et être une cause des anomalies de calcification.

Conclusion.

La protection des carènes des bateaux navigant dans les eaux conchylicoles a pour conséquence l'introduction dans le milieu marin de substances toxiques destinées à empêcher la fixation des salissures biologiques : algues, mollusques... La recherche de peintures à longue durée d'action a abouti à l'emploi de nouvelles matières actives plus toxiques que l'oxyde cuivreux traditionnellement utilisé. Les organo-stanniques et particulièrement les tributyl et triphénylétain, en raison de leur toxicité élevée pour les mollusques, font actuellement l'objet d'une utilisation importante dans les peintures anti-salissures. Si l'efficacité de telles peintures est soumise à de nombreuses études, il n'en est pas de même des dangers que constitue pour les écosystèmes marins l'introduction de manière diffuse et chronique de ces substances fortement toxiques pour les animaux aquatiques. Or, nos enquêtes montrent que selon la fréquentation plaisancière les apports quotidiens dans certaines zones conchylicoles peuvent être importants. De plus, les tests de laboratoire et les expérimentations *in situ* permettent d'affirmer que le tributylétain à des concentrations de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{l}$:

empêche le développement des larves de *Crassostrea gigas*, et provoque à moyen terme des mortalités chez les adultes ;

entraîne, à proximité des sources d'apports, une accumulation d'étain dans les tissus des huîtres, qui interfère sur le métabolisme normal du cuivre et du zinc ;

provoque la sécrétion du gel et le feuilletage des coquilles.

L'existence d'une relation démontrée entre la proximité des ports de plaisance et l'importance des malformations tend à prouver que les organo-stanniques peuvent atteindre dans le milieu marin des concentrations suffisamment élevées pour entraîner des perturbations importantes dans l'exploitation des zones ostréicoles.

Il semble donc que l'usage des peintures à base d'organo-stanniques pour la protection des carènes de navires circulant dans les baies fermées soit incompatible avec la culture de l'huître

Crassostrea gigas dans ces régions. Il apparaît nécessaire de limiter l'emploi de ces peintures pour la flottille professionnelle et plaisancière et de rechercher de nouveaux revêtements à longue durée d'action n'entraînant pas de dissolution de substances toxiques dans le milieu. Les films antiadhérents soit à base de fluorocarbones et de cuivre (Slipcoat vc 17 m), soit sous forme de dérivés organo-siliciques du type élastomère réticulant, semblent être en mesure dans un avenir prochain de constituer un moyen de lutte efficace contre les salissures tout en étant « non polluant » pour l'environnement.

Manuscrit déposé en décembre 1981.

BIBLIOGRAPHIE

- ALABASTER (J.S.), 1969. — Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides, wetting agents and miscellaneous substances. — *Int. Pest. Control*, **11**: 29-35.
- ALDRIDGE (W.N.), 1976. — The influence of organotin compounds on mitochondrial functions in Organotin compounds, new chemistry and applications/edit. by ZUCKERMAN (J.J.). — Washington: American Chemical Society. — p. 186-196.
- ALDRIDGE (W.N.) et STREET (B.W.), 1964. — Oxidative phosphorylation: biochemical effects and properties of trialkyltins. — *Biochem. J.*, **91**: 287-297.
- ANONYME, 1978 a. — Marine coatings and corrosion control: antifouling bottom paints vital to vessel efficiency. — *Marine Engineering/Loc.*, **83** (2): 47-49.
- 1978 b. — Noxious effects of dangerous substances in the aquatic environment. — Bruxelles: C.E.E., Environnement et Qualité de la Vie, Eur 5983 En.
- 1980. — Tin and organotin compounds: A preliminary review. — *Environmental Health Criteria*, O.M.S., n° 15
- BARUG (D.). — Microbial degradation of bis (tributyltin) oxide. — Utrecht (Pays-Bas): Institute for organic chemistry TNO.
- BARUG (D.) et VONK (J.W.), 1980. — Studies on the degradation of bis (tributyltin) oxide in soil. — *Pestic. Sci.*, **11**: 77-82.
- BELLINGER (E.C.) et BENHAM (B.R.), 1978. — The levels of metals in dock — yard sediments with particular reference to the contribution from ship — bottom paints. — *Environ. Pollut.*, **15** (1): 71-81.
- BOULTON (A.P.), HUGGINS (A.K.) et MUNDAY (K.A.), 1971. — The effects of organometallic antifouling agents on the metabolism of the barnacle *Elminius modestus*. — *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **20** (4): 487-501.
- BOYDEN (C.R.), WATLING (H.) et THORNTON (I.), 1975. — Effect of zinc on the settlement of the oyster *Crassostrea gigas*. — *Mar. Biol.*, **31** (3): 227-234.
- BROWN (R.A.), NAZARIO (C.M.), DE TIRADO (R.S.), CASTRILLON (J.) et AGARD (E.T.), 1977. — A comparison of the Half-life of inorganic and organic tin in the mouse. — *Environm. Res.*, **13**: 56-61.
- BYINGTON (K.H.), YEH (R.Y.) et FORYE (L.R.), 1974. — The hemolytic activity of some trialkyltin and triphenyl compounds. — *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **27** (2): 230-240.
- CALABRESE (A.), COLLIER (R.S.), NELSON (D.A.) et MAC INNES (J.R.), 1973. — The toxicity of heavy metals to embryos of the American Oyster *Crassostrea virginica*. — *Mar. Biol.*, **18**: 162-166.
- CHARLOU (J.L.) et MARTIN (J.L.), 1976. — Les répercussions de la réparation navale sur la pollution de la rade de Brest par le cuivre. Aspects géochimiques et biologiques. — Rapport C.N.E.X.O./C.O.B.
- CHLIAMOVITCH (Y.P.) et KUHN (C.), 1977. — Behavioural haematological and histological studies on acute toxicity of bis (tri-n-butyltin) oxide on *Salmo gairdneri* Richardson and *Tilapia rendalli* Boulenger. — *J. Fish Biol.*, **10**: 575-585.
- COMPTON (K.G.) et CORCORAN (E.F.), 1975. — Concentrations of copper in harbour and marina waters resulting from leaching of anti-fouling paints on boats. — Final report, supplement to I.N.C.R.A. project n° 215.
- CROQUETTE (J.), 1976. — La réparation navale. — Rapport C.N.E.X.O.
- CROWE (A.J.) et SMITH (P.J.), 1979. — Dialkyltin dihalide complexes: a new class of metallic derivatives exhibiting anti-tumour activity. — *Chem. Ind.*, ???

- DESCHIEENS (R.), BROTTES (H.) et MVOGO (L.), 1966. — Application sur le terrain, au Cameroun, dans la prophylaxie des bilharzioses de l'action molluscicide de l'oxyde de tributylétain. — *Bull. Soc. Path. Exot.*, **59** : 968-973.
- DE WOLF (P.) et VAN LONDEN (A.M.), 1966. — Anti-fouling compositions. — *Nature*, Londres, **15** : 272-274.
- EVANS (J.C.), 1970. — Développement des peintures anti-salissures à base d'organo-étains. — *L'Etain et ses Usages*, **85** : 3-7.
- EVANS (J.C.) et SMITH (P.J.), 1975. — Organotin-based anti-fouling systems. — *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **58** : 160-168.
- EVANS (W.H.), CARDARELLI (N.F.) et SMITH (D.J.), 1979. — Accumulation and excretion of [1 - 14 C] bis (tri-n-butyltin) oxide in mice. — *J. Toxicol. Environm. Health*, **5** : 871-877.
- FLOCH (H.), DESCHIEENS (R.) et LE CORROLER (Y.), 1964. — Elective molluscicidal action of copper oxide, metallic copper and copper chloride. — *Bull. Soc. Pathol. exot.*, **57** : 124-138.
- GUILLEN (M.A.), UNO (P.) et FELIU (S.), 1968. — Quelques résultats de l'application de composés organo-métalliques de plomb à des peintures anti-salissures. — 2^e Congrès international de la Corrosion marine. — Athènes : Chambre technique de Grèce, p. 425-434.
- HÉRAL (M.), BERTHOMÉ (J.P.), POLANCO TORRES (E.), ALZIEU (Cl.), DESLOUS-PAOLI (J.M.), RAZET (D.) et GARNIER (J.), 1981 a. — Anomalies de croissance de la coquille de *Crassostrea gigas* dans le bassin de Marennes-Oléron. Bilan de trois années d'observations. — C.I.E.M., C.M. 1981/K : 31, 16 p.
- HÉRAL (M.), RAZET (D.) et GARNIER (J.), 1981 b. — Répartition géographique des malformations de la coquille de l'huître *Crassostrea gigas* à proximité du port de Boyardville. — Rapport I.S.T.P.M., novembre 1981, 6 p.
- HIS (E.) et ROBERT (R.), 1980. — Action d'un sel organo-métallique, l'acétate de tributyle-étain sur les œufs et larves D de *Crassostrea gigas* (Thurnberg). — C.I.E.M., C.M. 1980/F : 27.
- 1981 a. — Effects of copper chloride on the eggs and D larvae of *Crassostrea gigas* (Thunberg). Preliminary results. — C.I.E.M., C.M. 1981/F : 43.
- 1981 b. — Les causes de mortalités larvaires de *Crassostrea gigas* dans le bassin d'Arcachon. — Rapport I.S.T.P.M., 7 septembre 1981, 31 p. + annexes.
- HODGE (V.F.), SEIDEL (S.L.) et GOLDBERG (E.D.), 1979. — Determination of tin (IV) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macroalgae by atomic absorption spectrometry. — *Anal. Chem.*, **51** (8) : 1256-1259.
- HUGENIN (J.E.), FULLER (S.C.), ANSUINI (F.J.) et DODGE (W.T.), 1979. — Experience with a fouling — resistant modular marine fish cage system. — Proceedings Bioengineering Symposium for Fish Culture, Traverse City, 15 au 18 octobre 1979.
- KING (S.), 1979. — Lutte contre la salissure des réfrigérants à l'eau de mer. — *L'Etain et ses Usages*, **21** : 7-8.
- KRAMPTZ (G.), 1980-1981. — Studies on oyster jelly. — Comm. pers.
- LEWIS (A.G.) et CAVE (W.R.), 1979. — The biological importance of copper in the sea : a literature review. — INCRA Project n° 223, final Report.
- MAC INNES (J.R.), 1981. — Response of embryos of the american oyster, *C. virginica*, to heavy metal mixtures. — *Mar. Environm. Research*, **4** : 217-227.
- MACKEE (J.E.) et WOLF (H.W.), 1976. — Water quality criteria. — Sacramento : State Water Resources Control Board, 2nd edition, 548 p.
- MAZAEV (V.T.) et SLEPNINA (T.G.), 1973. — Experimental data on hygienic standardization of dibutyltin sulfide in water bodies. — *Gigiena i Sanitariya*, **8** : 10-13.
- MAZAEV (V.T.), IGUMNOV (A.S.) et TSAI (V.N.), 1977. — Comparative hygienic toxicology assessment of alkyl oxides. — *Gigiena i Sanitariya*, **4** : 14-18.
- POLSTER (M.) et HALACKA (K.), 1971. — Beitrag zu hygienisch — toxikologischen problematik einiger antimikrobiell gebrauchter organozinnverbindungen. — *Ernährungsforschung*, **16** : 527-535.
- RASCIO (V.J.D.), 1968. — Peinture pour la protection anticorrosion de coques de navire : résultat des essais en radeau effectués en Argentine. — 2^e Congrès international de la Corrosion marine. — Athènes : Chambre technique de Grèce, p. 163-171.
- ROBERT (R.) et HIS (E.), 1981. — Action de l'acétate de tributyle-étain sur les œufs et les larves D de deux mollusques d'intérêt commercial : *Crassostrea gigas* (Thunberg) et *Mytilus galloprovincialis* (Lmk). — C.I.E.M., C.M. 1981/F : 42.
- SAROYAN (J.R.), 1968. — Countdown for antifouling paints. — 2^e Congrès international de la Corrosion marine. — Athènes : Chambre technique de Grèce, p. 469-494.
- SAROYAN (J.R.), LINDNER (E.) et DOOLEY (C.A.), 1968. — Attachment mechanism of barnacles. — 2^e Congrès international de la Corrosion marine. — Athènes : Chambre technique de Grèce, p. 495-512.
- SEINEN (W.), VOS (J.G.), VAN SPANJE (I.), SNOEK (M.), BRANDS (R.) et HOOYKAAS (H.), 1977 a. — Toxicity of organotin compounds. II. Comparative *in vivo* and *in vitro* studies with various organotin and organolead compounds in different animal species with special emphasis on lymphocyte cytotoxicity. — *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **42** (1) : 197-212.
- 1977 b. — Toxicity of organotin compounds. III. Suppression of thymus - dependent immunity in rats by di-n-butyltinchloride and di-n-octyltinchloride. — *Ibid.* : 213-214.
- SHELDON (A.W.), 1974. — The effect of organotin anti-fouling coatings on man and his environment. — *ACS Coating and Plastics Reprints*, **34** : 600-606.

- SLESINGER (A.E.) et DRESSLER (I.), 1978. — The environmental chemistry of three organotin chemicals. — *Comm. pers.*
- SMITH (P.J.). — Toxicological data on organotin compounds. — *Int. Tin. Res. Inst., Publ. n° 538*, 20 p.
- SMITH (P.J.) et SMITH (L.), 1975. — Organotin compounds and applications. — *Chemistry in Britain*, **11** (6) : 208-226.
- SODERQUIST (C.J.) et CROSBY (D.G.), 1980. — Degradation of triphenyltin hydroxide in water. — *J. Agric. Food Chem.*, **28** (1) : 111-117.
- SQUIBB (R.E.), CARMICHAEL (N.G.) et TILSON (H.A.), 1980. — Behaviourial and neuromorphological effects of triethyltin bromide in adult rats. — *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, **55** (1) : 188-197.
- THIBAUD (Y.), 1980. — Analyse de l'étain par spectrophotométrie d'absorption atomique avec four électrothermique : application aux organismes marins. — *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **44** (4) : 349-354.
- THUST (U.), 1979. — Les organo-étains en R.D.A., production et applications. — *L'Etain et ses Usages*, 122 : 3-5.
- WALDEN (C.C.), 1976. — The toxicity of pulp and paper mill effluents and corresponding measurement procedure. — *Water Res.*, **10** : 639-664.
- YOUNG (D.R.), ALEXANDER (G.V.) et MC DERMOTT-EHRLICH (D.), 1979. — Vessel - related contamination of southern california harbours by copper and other metals. — *Mar. Poll. Bull.*, **10** (2) : 50-56.