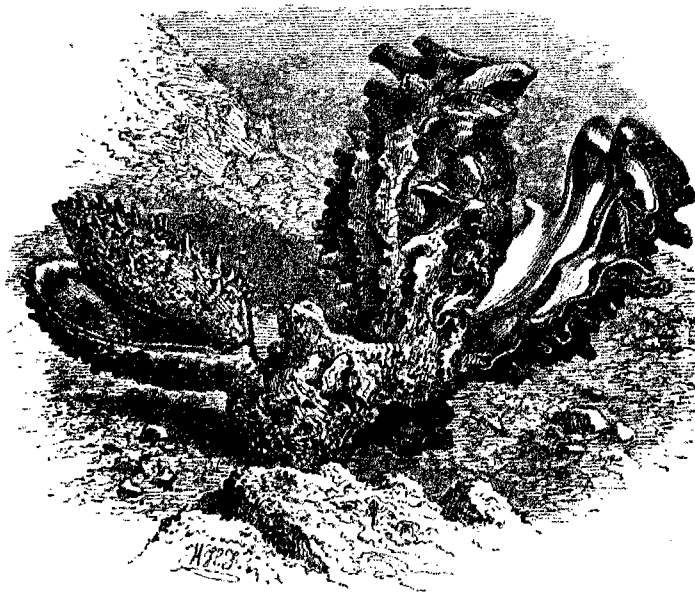


**INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DES PÊCHES MARITIMES**





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



Ostrea hyotis et Spondylus.

Nantes, le 15 juin 1981

Thème
Surveillance continue
et
Mécanismes d'action des polluants



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

par
Claude ALZIEU

avec la collaboration de :

- *Laboratoire Océanographie Physique* : Bernard BOUTIER
- *Laboratoire Micropolluants Inorganiques* : Yves THIBAUD
- *Laboratoire Cultures Marines et Aménagement du littoral* :
 - . Arcachon : Jean-Pierre DELTREIL
 - . La Tremblade : Maurice HERAL
- *Inspections du Service des Contrôles* :
 - . Arcachon : Claude PELLIER
 - . La Tremblade : Marie COEURDACIER de GESNES
 - . Sète : Jean-Pierre ANGELI

S O M M A I R E

A - LES PEINTURES ANTI-SALISSURES	2
I - LE PROBLEME DES SALISSURES BIOLOGIQUES	2
II - COMPOSITION DES PEINTURES ANTI-SALISSURES	3
1°) Les matières actives	3
a) Les oxydes métalliques	3
b) Les composés organo-métalliques	4
c) Les biocides organiques	7
2°) Les liants	7
3°) Les adjuvants	8
4°) Les formulations commerciales	8
III - MECANISMES D'ACTION	12
IV - ECOTOXICITE DES COMPOSANTS DES PEINTURES	15
1°) Toxicité	15
a) Sels de cuivre	15
b) Les trialkylétains	19
c) Les sels de zinc	24
d) La colophane	24
2°) Persistance des matières actives	25
a) Sels de cuivre	25
b) Organo-stanniques	26
3°) Contamination du biotope	28
B - EVALUATION DES RISQUES POUR LES CULTURES MARINES.....	31
I - UTILISATION DES PEINTURES DANS LES BASSINS CONCHYLICOLES	31
1°) Formulations employées	32
2°) Quantités utilisées annuellement	34
a) Marennes-Oléron	34
b) Arcachon	38

c) Etang de Thau	44
d) Conclusions	46
II - ETUDE DU TAUX DE LIXIVIATION DES COPPERPAINT	48
1°) Technique d'expérimentation	48
2°) Méthodes d'analyse	48
3°) Résultats	49
III - APPORTS TOXIQUES DUS AUX PEINTURES	55
1°) Marennes-Oléron	55
a) Apports en cuivre	55
b) Apports en organo-stanniques	56
2°) Arcachon	57
a) Apports en cuivre	57
b) Apports en organo-stanniques	57
3°) Devenir des apports	59
IV - CONTAMINATION DES MOLLUSQUES PAR LES METAUX	62
1°) Echantillonnage	62
2°) Méthodes d'analyse	62
3°) Résultats et interprétation	65
4°) Conclusions	72
C - DISCUSSION	73
I - INFLUENCE SUR LA REPRODUCTION DES HUITRES	73
II - INFLUENCE SUR LA CALCIFICATION	77
III - RECHERCHES ET DEVELOPPEMENT DE REVETEMENTS NON POLLUANTS	78
1°) Films anti-adhérents	78
2°) Alliages cuivre - nickel	79
D - CONCLUSIONS	80
E - BIBLIOGRAPHIE	81

— 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. —

A la demande du Comité Interprofessionnel de la Conchyliculture, l'I.S.T.P.M. a programmé dès le second semestre 1980, une étude consacrée à l'évaluation des risques dus à l'emploi des peintures anti-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 réalisée par les inspections du Service des Contrôles et les laboratoires "Cultures Marines" sur la nature et les quantités de peintures anti-salissures employées dans les zones conchylicoles de Marennes-Oléron, Arcachon et Sète,

- . des expérimentations de laboratoire visant à déterminer la cinétique de dissolution dans l'eau des éléments toxiques contenus dans les peintures,

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

A - LES PEINTURES ANTI-SALISSURES

I - LE PROBLEME 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 ... (1).

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 Coll. (1968) ont montré qu'ils peuvent s'accrocher sur un support se déplaçant à la vitesse de 0,5 noeud, grâce à un ^{mouvement} puisant de succion qui est ensuite consolidé par la sécrétion d'un ciment leur permettant de résister à un courant de 3,6 noeuds (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 noeud.

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 noeud. Selon EVANS (1970) elle serait de 0,15 noeud pour un navire de 80 000 tonnes,
- . 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.

(1) Voir catalogue des principales salissures marines - OCDE - Vol. 1 à 5.

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, tetraoxychromate), 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 Coll. (1968) ont montré que les acétates et les laurates de tributylplomb et de triphenylplomb 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 Coll., 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)...

En 1975, on estimait à 25 000 tonnes la production mondiale d'organo-stanniques dont 17 000 tonnes étaient employées pour la stabilisation des matières plastiques.

Parmi le grand nombre de dérivés existants, seul 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 trialkylétaïns. La figure 1 montre que le tributylétaïn 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 l'oxyde de cuivre, comme le montre le tableau 1.

On remarquera également que les trialkylétaïns sont très toxiques pour les mollusques et en particulier pour les balanes. Le tributylétaïn qui est à la fois bactéricide, anticryptogamique 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.

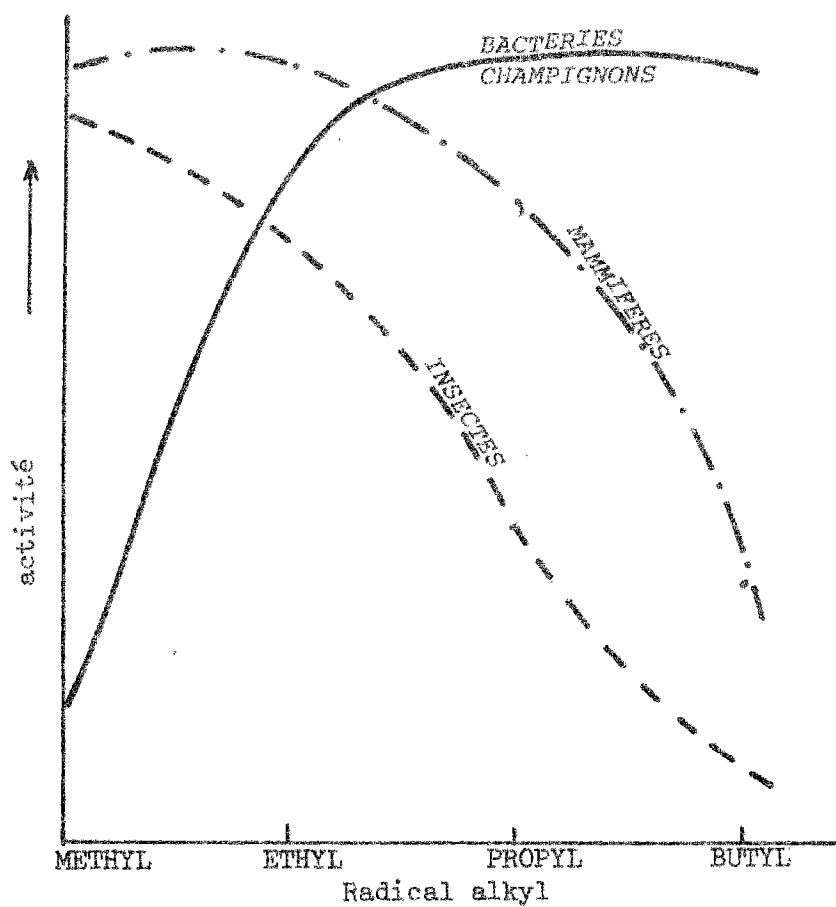


Figure 1 : Toxicité des acétates de trialkylétain selon la nature du groupement alkyl d'après EVANS et SMITH (1975).

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 H _g X	0,1 - 1	0,1 - 1
Cu ₂ O	1 - 50	1 - 50

Tableau 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 Cu₂O 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 de 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 :

1°) 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 ;

2°) l'inclusion d'organo-stanniques dans des élastomères pour obtenir un taux de lixiviation mieux approprié ;

3°) 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 μ 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 +	30 à 40	Caoutchouc synthétique Caoutchouc chloré	60 à 70
T B T O ou	1 à 5	Vinylique	
T B T F	5 à 10		
T B T F	10 à 15	Caoutchouc chloré ou autre liant insoluble	inférieur à 10

Tableau 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)

Oxyde de zinc	26,9 % poids
Silice	8,8
Silicate de Mg	8,2
Cu_2O	16,4
Hg_2O	5,1
Colophane	28,0
Coal tar naphta	5,3
Coal tar	0,7
Huile de pin	0,6

FORMULA 134 (1960)

MIL - P - 22299

pour surfaces caoutchoutées et dômes
métalliques des sonars

Cu_2O	52,2 % poids
Colophane	2,4
Polyisobutylène	3,3
Xylène	42,1
Inhibiteur de corrosion	< 0,005

FORMULA 121/63 (1963)

MIL - P - 15931 B

Cu_2O	70,4 % poids
Résine vinylique	2,7
Colophane	10,5
Tricrésylphosphate	2,4
Xylène	5,6
Méthylisobutylcétone	8,1
Agent anti-massant	0,3

FORMULA 105

Colophane	21,3 % poids
Huile de poisson	9,1
Zinc stearate	1,4
Cu ₂ O	45,4
Magnésium silicate	4,3
Solvant naphta	18,5

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 - MECANISMES 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 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.

../..

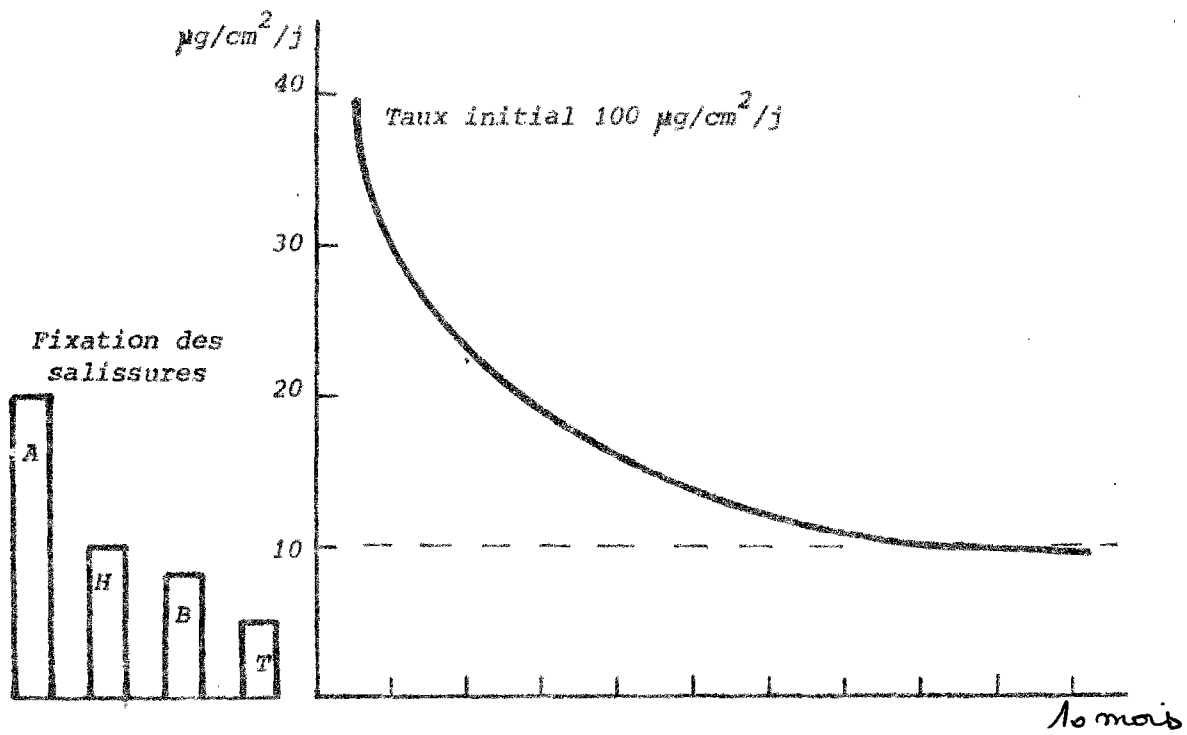


Figure 2 : Courbe théorique d'évolution du taux de lixiviation d'une peinture à base de Cu_2O et domaine de fixation des salissures : algues (A), hydrozoaires (H), balanes (B) et de tous types (T).

IV - ECOTOXICITE 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),
- . 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 milieu 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 cuivre CuO et Cu_2O 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 Coll., 1964). De façon générale la toxicité est plus élevée pour le cuivre à l'état d'oxydation + 1 et diminue dans l'ordre pour les états + 2 et 0. Les anions associés au cuivre 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 cuivre peut inhiber la croissance du phytoplancton à des concentrations comprises entre 4 $\mu\text{g/l}$ (*Chlorella vulgaris*) et 600 $\mu\text{g/l}$ (*Dunaliella tertiolecta*). L'activité photosynthétique peut être bloquée à partir de 50 $\mu\text{g/l}$ chez *Chlorella pyrenoidosa*, et des lésions visibles apparaissent chez les macroalgues à partir de 100 $\mu\text{g/l}$.

Chez les crustacés les larves sont nettement plus sensibles que les adultes, les doses létales 50 % en 48 heures 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 *Hommarus gammarus*.

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

CALABRESE et Coll. (1973) ont étudié la toxicité de divers chlorures métalliques pour les embryons de l'huître américaine *Crassostrea virginica*. Le chlorure cuivrique $\text{Cu Cl}_2 ; 2 \text{H}_2\text{O}$ est sans effet à la concentration de 0,08 mg/l ; les doses létales 50 % (LC 50) et 100 % sont respectivement de 0,103 et 0,13 mg/l. En fonction de sa LC 50 ces auteurs classent le cuivre 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 (1973) rapportent pour les larves une valeur de LC 50 en 12 jours de l'ordre de 0,04 mg/l et une LC 100 supérieure à 1,25 mg/l.

En ce qui concerne *Crassostrea gigas* la dose létale 50 % en 96 heures serait pour les adultes de 0,56 mg/l, dans des conditions dynamiques et de 1,9 mg/l en système statique ; aucun embryon ne survivrait au-delà de 48 heures en présence de 20 µg/l de cuivre.

Les huîtres plates *Ostrea edulis* semblent plus sensibles que celles du genre *Crassostrea* : les LC 50 48 h indiquées étant de 4,2 mg/l pour les adultes et 1 à 3 µg/l pour les larves.

Les doses létales rassemblés par LEWIS et CAVE (1973) 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 LC 50 96 heures pour *Haliotis rufescens* c'est-à-dire 65 µg/l pour les adultes et 114 µg/l pour les larves.

Le tableau 3 qui regroupe les différentes valeurs toxiques pour les larves de crustacés et mollusques montre que le cuivre 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.

ESPECES	Concentration sans effets (mg/l)	LC 50 48 h mg/l	LC 100 mg/l
<i>Carcinus maenas</i>		0,6 (48 h)	
<i>Crangon crangon</i>		0,3	
<i>Hommarus 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	

Tableau 3 : Toxicité du cuivre sur les larves de crustacés et mollusques.

../..

b) Les trialkylétains

Les mécanismes biochimiques qui sont à l'origine de la toxicité des trialkylétains ($R_3\text{Sn X}$) 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.

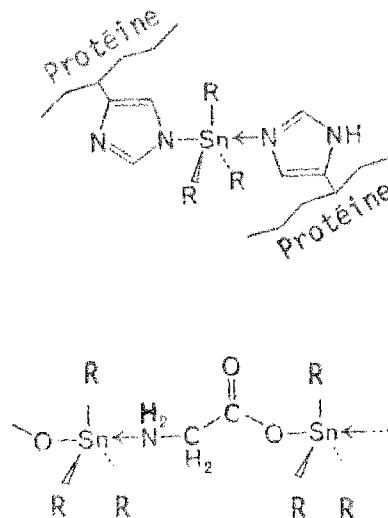


Figure 3 : Formation de complexes protéine - trialkylétain et glycine - trialkylétain (d'après EVANS et SMITH, 1975).

La figure 3 montre que le groupement alkyl (R) n'intervient pas dans la formation du complexe. Or, l'on sait que la toxicité des trialkylétains dépend de la longueur de la chaîne alkyl (figure 1), les plus toxiques étant : les triméthyl pour les insectes, les triéthyl pour les mammifères, les tripropyl pour les bactéries gram plus 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 ; in anonyme 1980) :

- . interaction sur le système de conservation de l'énergie dans la synthèse de l'ATP,
- . action sur les membranes mitochondriales occasionnant des phénomènes de gonflement et de rupture,
- . 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 ; in 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 Coll., 1977 a et b). D'après MAZAEV et Coll. (1977), le TBTO et l'oxyde de dibutylétain, respectivement à la dose de 1/20 et 1/10 de leur LC 50 diminuent de façon significative le nombre d'erythrocytes et la teneur en hémoglobine du sang ;

- . des oedèmes intramiéliniques, 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 Coll., 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 COWE 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 minutes 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 Coll. (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).

HIS et ROBERT (1980) ont étudié l'influence de l'acétate de tributylétain sur l'embryogenèse 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 oeufs apparaissent dès 10 µg/l (20 % de non segmentés),
- . l'inhibition du développement est totale à 5 µg/l ; toutes les trochophores formées sont monstrueuses et non viables.

Les larves D sont elles mêmes très sensibles à la présence du TBT, puisque après 24 heures 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 taupie". A cette même concentration la durée létale 100 % est obtenue au bout de 48 h d'exposition.

D'après les travaux récents de 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 LD 50 publiées jusqu'en 1977 a été réalisée par l'International Tin Research Institute (SMITH J. P.). 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 LD 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 heures 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.

R ₃ Sn X	LD 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

Tableau 4 : Doses létales 50 % de certains organo-stanniques trisubstitués (extrait du bulletin ITRI n° 538).

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 Coll. (1977),
- . 0,1 µg/l, CHLIAMOVITCH et KUHN (1977).

../..

c) Les sels de zinc

L'oxyde de zinc (Zn O) 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.

CALABRESE et Coll. (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 (LC0) : les doses létales 50 et 100 % étant respectivement de 310 et 500 µg/l.

Selon BOYDEN et Coll. (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 (LC 50 96 heures) et plus élevée à pH acide que légèrement basique (WALDEN, 1976).

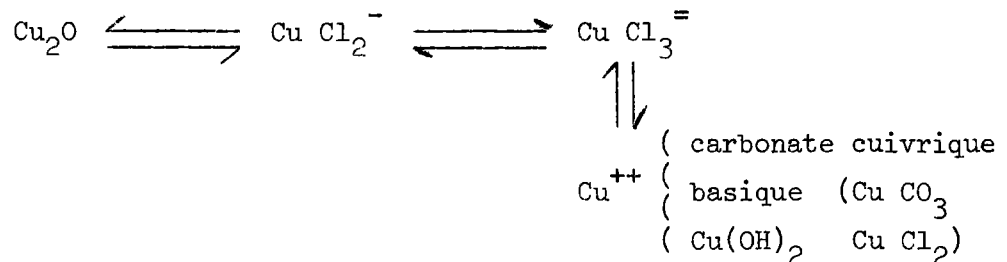
Certaines données non publiées montrent que la durée d'ouverture des valves de l'huître *Crassostrea angulata* peut être affectée par des concentrations de l'ordre de 5 mg/l de colophane.

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 SnO_2 , 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 initiatrices 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 diphénylétain, rapidement hydrolysé (1/2 vie de 2 à 3 jours) quel que soit le pH du milieu.

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).

Composé	Concentration (mg/l)	Non dégradé %	Durée (jours)
<u>HYDROLYSE EN EAU DE MER pH 8,1</u>			
TBTO	0,5	95,5	37
TBTF	0,5	92,8	
TPTF	0,5	99,8	
<u>PHOTOLYSE UV</u>			
TBTO	0,22)	18,5
	0,22 + acétone)
TBTF	0,175) 50	2
	0,175 + acétone) (1/2 vie)
TPTF	0,05)	54
	0,05 + acétone)
<u>BIODEGRADATION : WARBURG</u>			
TBTO	1	63,4	126
	10	77,9	
TBTF	1	73	
	10	82	
TPTF	0,1	52	
	0,5	42	

Tableau 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).

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 UV 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 BUNHAM (1978), ont trouvé un enrichissement considérable en cuivre, zinc et à un degré moindre 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 Coll. (1979), estiment que l'utilisation de 300 000 litres 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 Coll. (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 Coll., 1979) montrent que l'oxyde de bis (n-tributylétain), s'accumule préférentiellement dans les reins, le foie, la rate, 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 Coll., 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 Coll. (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 à 45
. méthylétain	2 à 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 :

1°) 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 ;

2°) 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 ;

3°) 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 embarcations, 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 comme le montre le tableau 6. 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.

../..

<u>Fabricant/Distributeur</u>	<u>Appellation commerciale</u>
ESNARD S. A. Giraudière 17380 SAINT-TROJAN	- CARBONLAQUE - OLERONLAQUE
HELIC VAN CAUWENBERGHE	- TRITON
INTERNATIONAL 125, Boulevard de Strasbourg 76600 LE HAVRE	- TBT - TPT - MICRON 25
JULIEN B. P. n° 525 1 Traverse de la Madrague 13119 MARSEILLE	- COPPERPAINT
PEINTURES BERGER	- LITTLE SHIP COASTGUARD
RENAUDIN 2 à 12 rue des Lorgues 13008 MARSEILLE	- EDEL PAINT "Véritable COPPERPAINT" - LA PRECIEUSE
ROVIMA 17150 MIRAMBEAU	- COPPER A.
STOPPANI FRANCE 61, avenue Sainte-Marguerite 06000 NICE	- SINTO FOULING 6400 - SUPER VINYLIQUE 6045 - SUPER MARINA 7830
VALENTINE 185, avenue des Grésillons 92231 GENNEVILLIERS	- TROPIC ; SUPER TROPIC produit par : JOTUNG MARINE COATINGS P. O. Box 400 3201 SANDEFJORD (Norvège)

Tableau 6 : Liste non exhaustive des formulations les plus couramment employées dans les zones conchylicoles soumises à l'enquête.

../..

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 tonnes de COALTAR et 21 tonnes 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 (figures 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 par mètre de coque, le bilan par secteur s'établit comme suit :

. Chenal et port de Marennes :

hivernage 210 bateaux

chantier naval 30 bateaux de plus de 10 mètres

estimation organo-stannique : 600 kg

../..

Figure 4 : Localisation des ports ostréicoles et des hivernages dans la partie sud du bassin de Marennes-Oléron, (d'après carte I.G.N.).

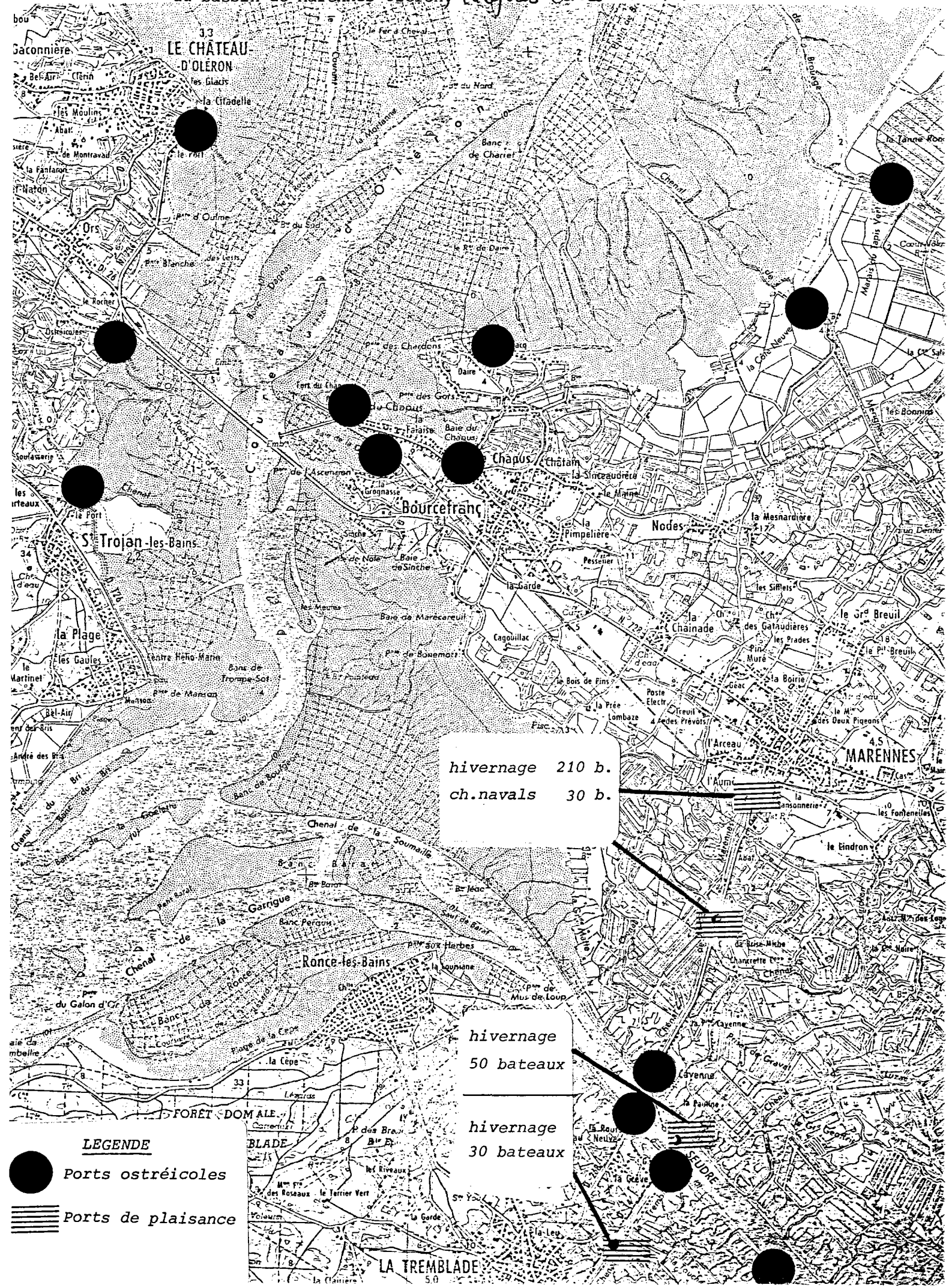
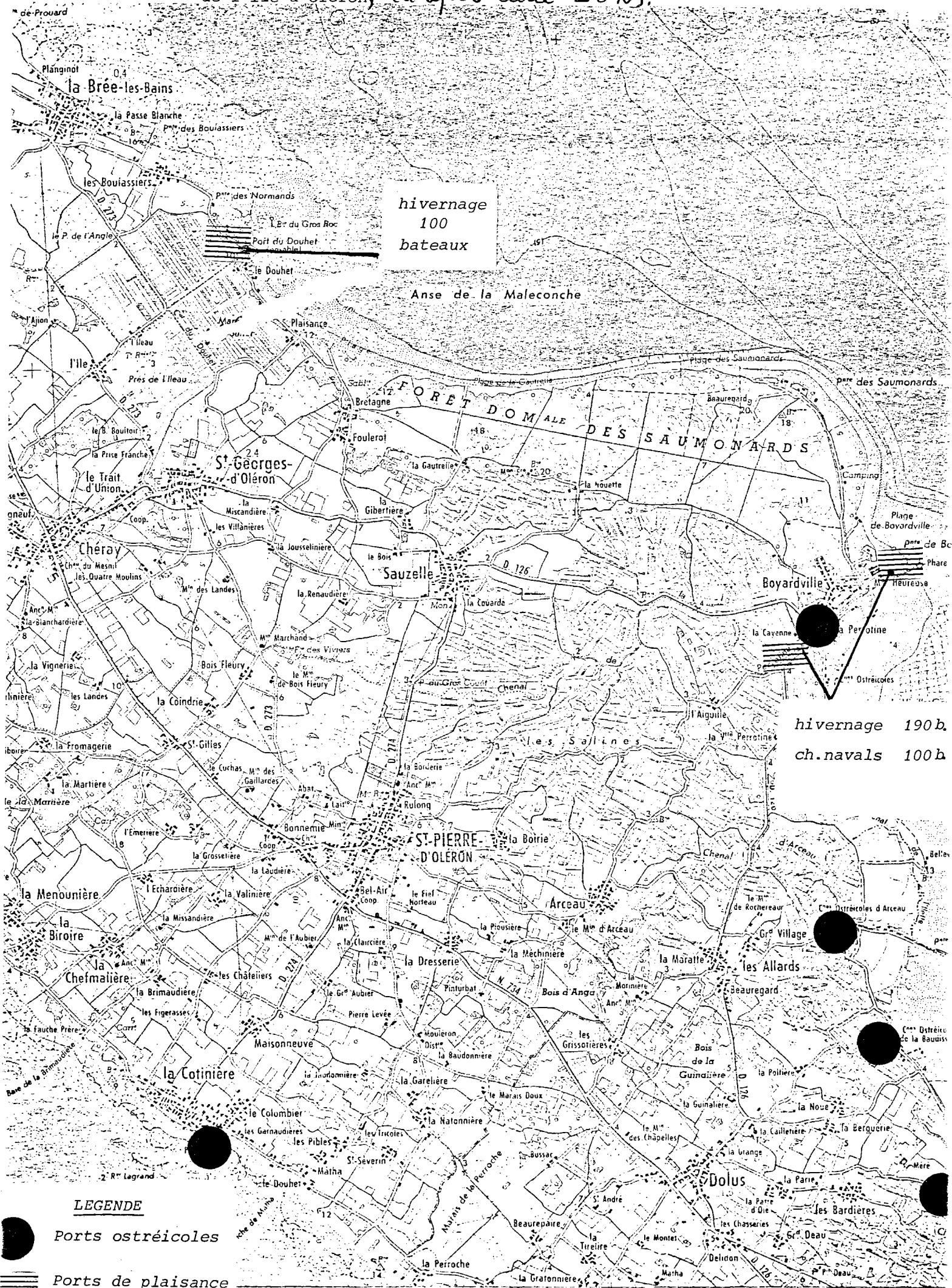


Figure 5 : Localisation des ports ostréicoles et de plaisance sur la côte NE de l'île d'Oléron, (d'après carte I.G.N.).



. 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
 Chenaux 125 kg.

. Le Chapus, Bourcefranc, Port-des-Barques, Saint-Trojan,
Le Chateau-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 tonnes/an environ la quantité de peinture à base de TBT employée pour satisfaire aux besoins des plaisanciers.

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

- 15 tonnes de COALTAR,
- 21 tonnes de peintures à base de cuivre, représentant environ 8,5 tonnes de Cu_2O ,
- 2 tonnes de peintures à base d'organo-stanniques représentant de l'ordre de 100 à 200 kg de TBT.

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

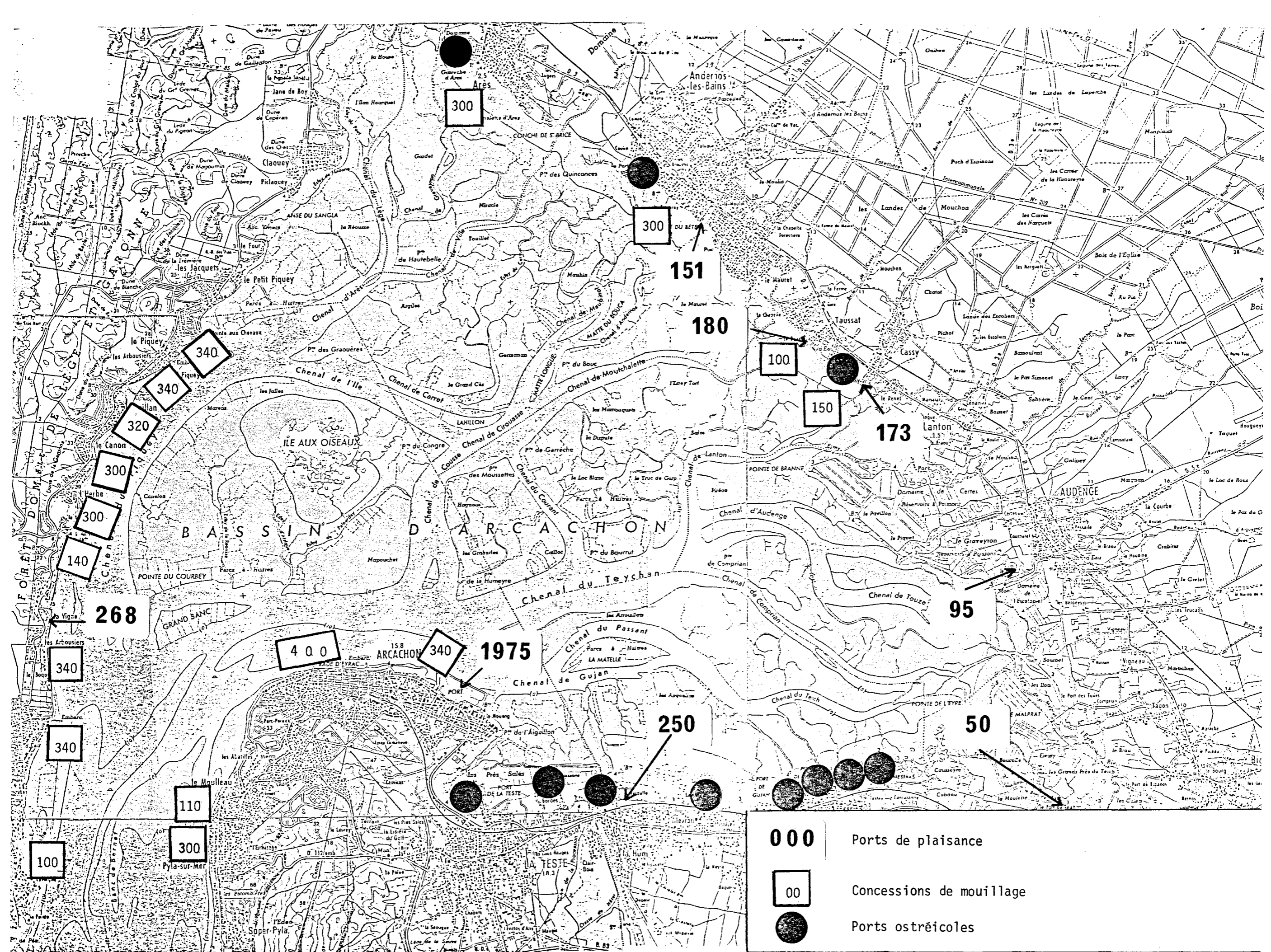
Si l'on considère qu'il existe un millier d'embarcations professionnelles dans le bassin d'Arcachon, on peut estimer que la consommation globale des peintures anti-fouling par les ostréiculteurs et de l'ordre de :

- . 4 tonnes de peinture à base de cuivre, représentant 1,6 tonne de Cu_2O ,
- . 50 kg d'organo-stanniques, soit 2,5 kg de TBT,
- . 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 (figure 6). De plus une reconnaissance aérienne effectuée le 15 août 1974 par la Société BETURE, pour le compte de la Délégation à l'Aménagement du Territoire et à l'Action Régionale (DATAR) et pour la Mission Interministérielle pour l'Aménagement de la Côte Aquitaine (MIACA), a dénombré avec précision

Figure 6 : Localisation des ports ostréicoles et de plaisance
ainsi que des concessions de mouillage dans le
bassin d'Arcachon, (d'après carte I G N).



300

300

151

180

100

150

173

95

50

268

400

340

1975

250

000

Ports de plaisance

00

Concessions de mouillage



Ports ostréicoles



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 %.

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 immergée à partir de Pâques de l'année suivante. Afin de préciser l'importance de l'hivernage dans le bassin, le Service des Contrôles de l'I.S.T.P.M. a dénombré courant février 1981 les bateaux présents dans six grands ports de plaisance. Le tableau 7, 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 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 amarrages 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 PIRAILLAN, et 89 dans celui de LA TESTE le 19 février 1981.

Ports	Capacité	Fréquentation février 1981	
		Nombre de bateaux	% capacité
LA VIGNE	268	152	56,7
ANDERNOS Le Betey	151	94	62,2
TAUSSAT Fontaine Vieille	180	113	62,8
CASSY Lanton	173	101	58,4
LA HUME	250	60	24,0
ARCACHON	1975	1553	78,6

Tableau 7 : Fréquentation des ports de plaisance du bassin d'Arcachon durant le mois de 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.

Il est regrettable que, malgré nos demandes répétées, un commerce coopératif important implanté à Arcachon, n'ait pas jugé souhaitable de nous communiquer l'ordre de grandeur de ses ventes annuelles. Quoi qu'il en soit, les informations énoncées ci-dessus 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 :

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

2°) 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 :

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

3°) l'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 :

$$16\ 000 - (4\ 520 \text{ mouillages} + 3\ 142 \text{ postes à quai}) = 8\ 338 \text{ bateaux}$$

ayant nécessité environ 15,9 tonnes de peinture pour leur carénage.

Le tableau 8 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 tonnes (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.

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

Tableau 8 : Estimation de la quantité de peintures employées par les bateaux de plaisance selon divers critères d'occupation du bassin d'Arcachon.

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 (figure 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).

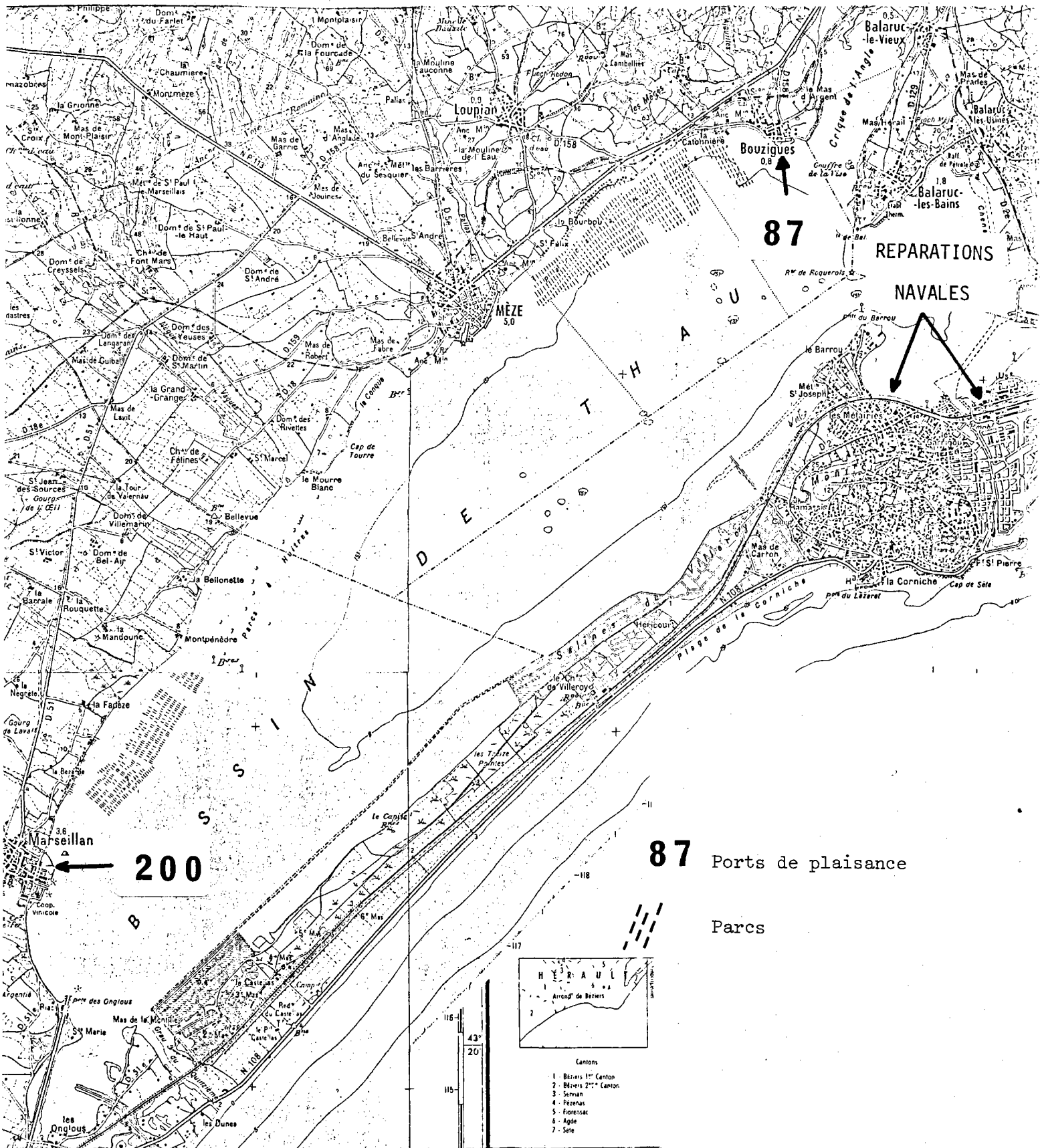


Figure 7 : Localisation des parcs conchylicoles, des ports de plaisance et de la réparation navale dans l'étang de Thau, (d'après carte I.G.N).

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 environ :

peinture à base Cu_2O environ 300 embarcations x 1,3 kg = 390 kg
 peinture à base TBTO environ 100 embarcations x 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 x 1,3 kg = 312 kg
 peinture à base d'organo-stanniques 60 embarc. x 1,3 kg = 78 kg.

d) Conclusions

Les résultats de nos enquêtes, tels qu'ils sont résumés dans le tableau 9 font apparaître que l'usage des peintures anti-salissures n'est pas comparable dans les trois zones conchyliques que nous avons étudiées.

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)	0,13 (4)
	0,31 (1)	0,08 (1)

- (1) riverains
(2) proche région
(3) tourisme
(4) conchyliculteurs

Tableau 9 : Consommation en peintures anti-salissures par zone conchylicole.

Selon nos estimations les quantités de peintures à base de cuivre sont 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/minute, a été immergée verticalement dans un volume de 8 litres d'eau de mer ^{non} polluée, filtrée à 0,22 µ et dont la teneur en cuivre était inférieure à 8 µg/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.

../..

Spectrométrie 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 $- 500 \text{ m V (Ag/Ag Cl)}$.

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 (figure 8) montre que les apports sont plus élevés en début d'expérience et diminuent 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 (figure 9) et le COPPERPAINT ROVIMA (figure 10) et correspondant aux fonctions :

$$- \text{ concentration en cuivre} = 210,6 \log t - 46,5$$

$$\text{coefficient de corrélation} : 0,9$$

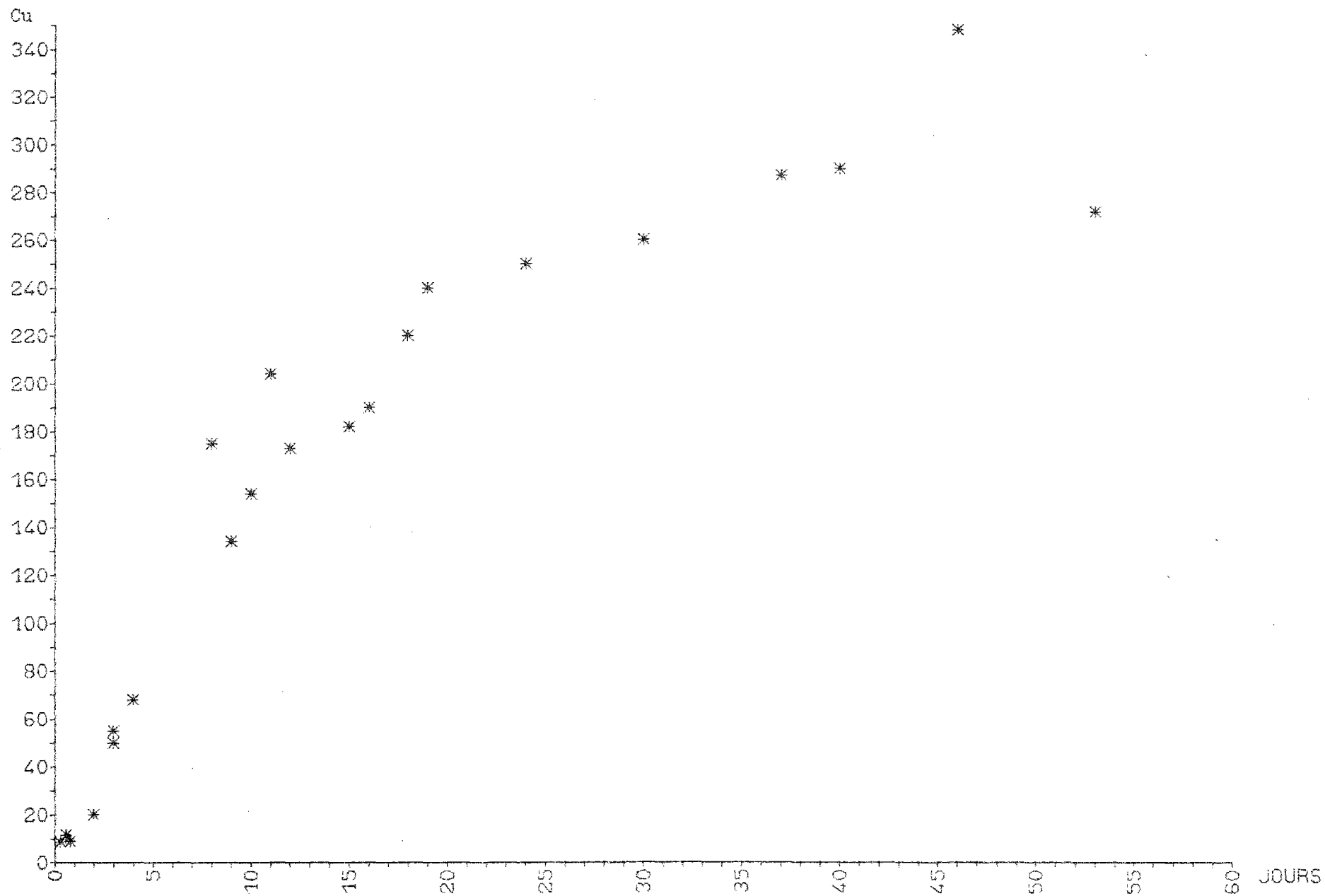
$$- \text{ concentration en cuivre} = 109 \log t + 29$$

$$\text{coefficient de corrélation} : 0,9$$

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

../..

MICRO G/L



50

Figure 8 : Evolution des teneurs en cuivre en fonction du temps de lixiviation (EDLPAINT).

MICRO G/L
Cu

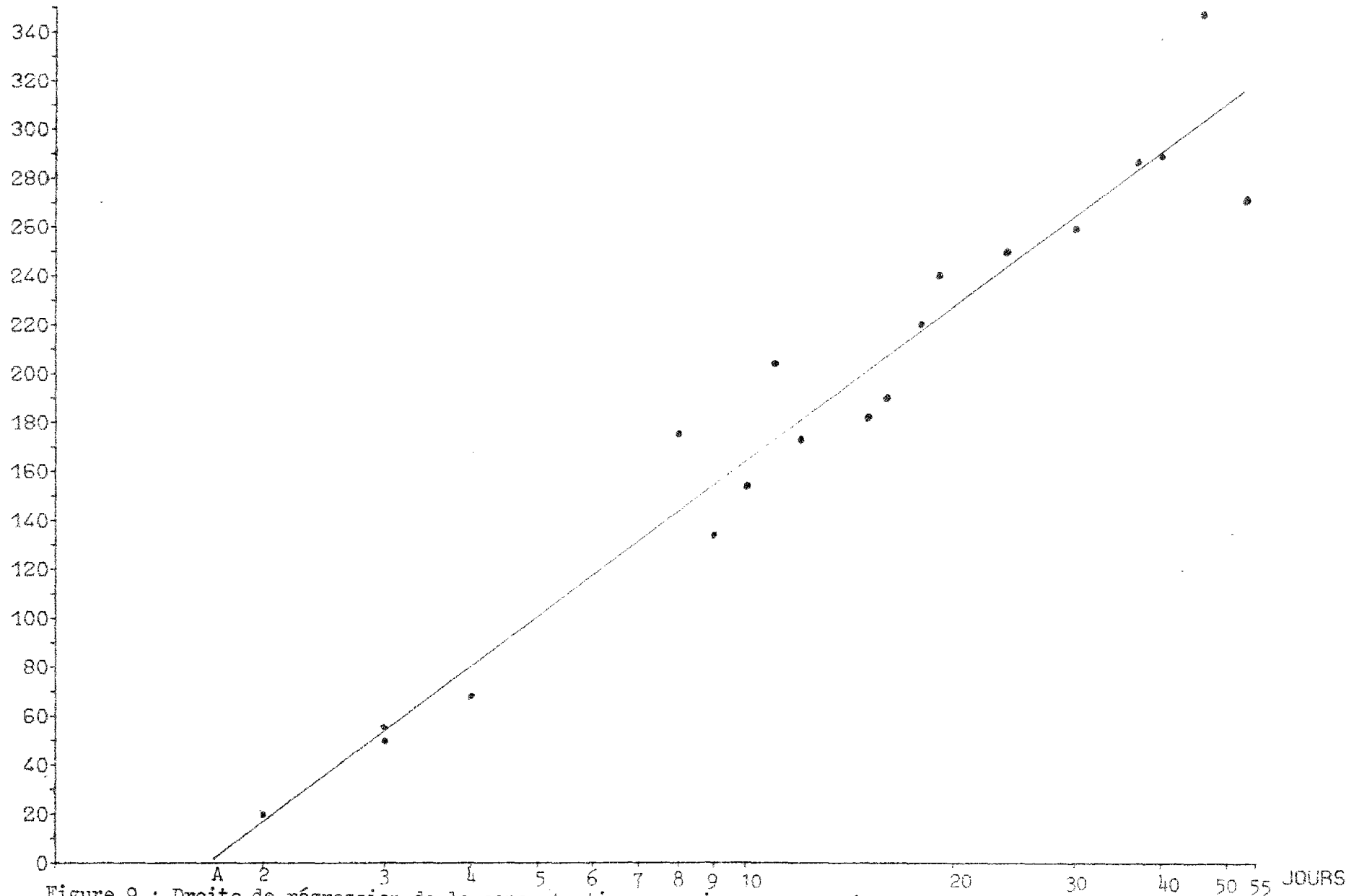


Figure 9 : Droite de régression de la concentration en cuivre en fonction du logarithme du temps (EDELPAINT).

MICRO G/L

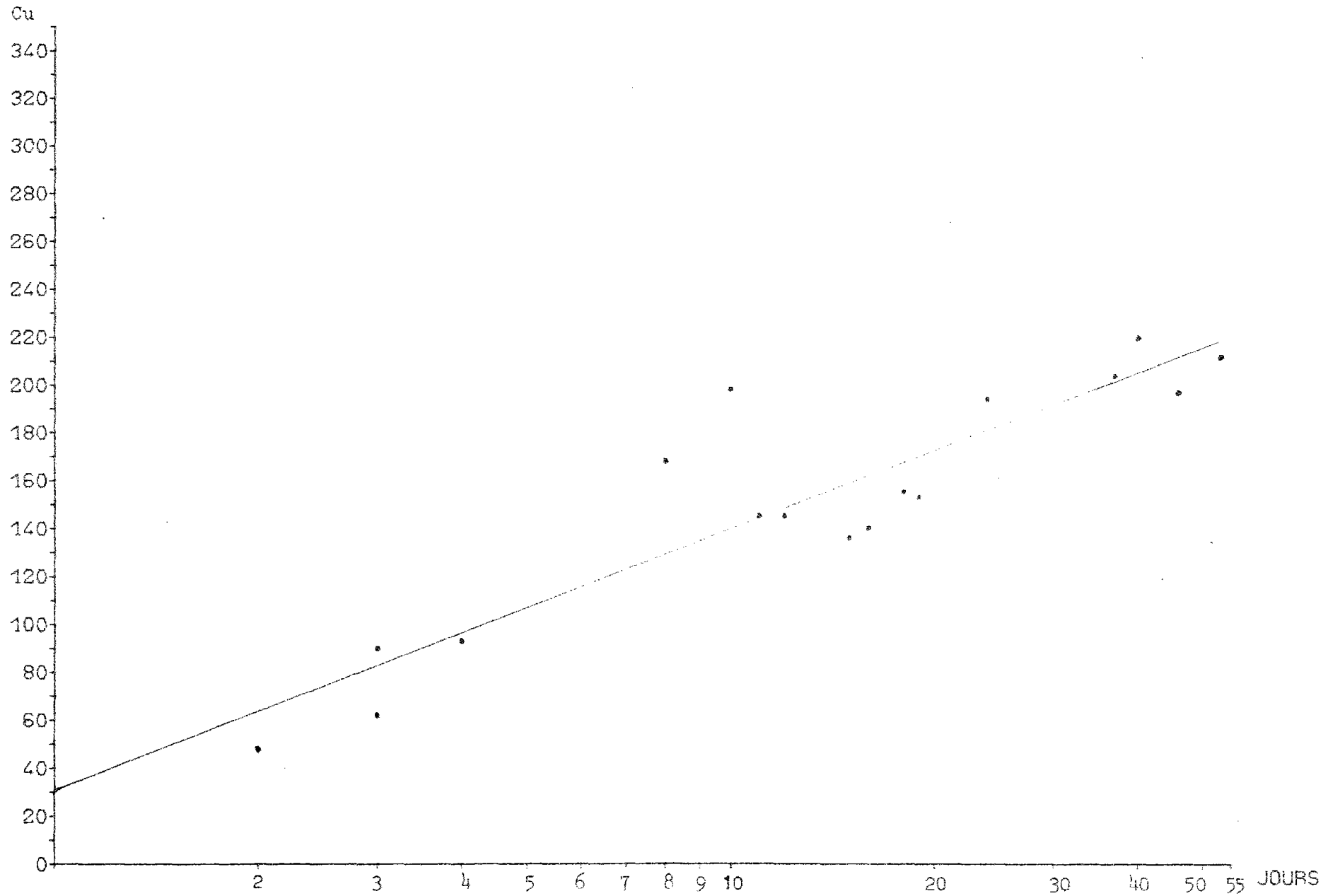


Figure 10 : Droite de régression de la concentration en cuivre en fonction du logarithme du temps (COPPERPAINT ROVIMA).

Les teneurs en cuivre au cours de l'expérimentation, calculées selon les équations de régression et rassemblées dans le tableau 10, montrent que la formulation EDELPAINTE 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 EDELPAINTE. 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
EDELPAINTE	164	201	227	248	264	290	311	320
COPPERPAINT ROVIMA	138	157	170	181	190	203	214	218

Tableau 10 : Teneurs en cuivre ($\mu\text{g}/\text{l}$) 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 :

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

Le tableau 11 montre que les taux de lixiviation au cours du temps diminuent sensiblement de la même façon pour les deux peintures, mais que pour EDELPAINTE 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 $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$ respectivement pour EDELPAINTE et COPPERPAINT.

../..

Temps (jours)	15	20	25	30	40	50	55
EDELPAIN	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

Tableau 11 : Evolution du taux de lixiviation ($\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{j}$) 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 lentement 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 EDELPAIN. 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,
- . 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 tonnes de peinture contenant 40 % de Cu_2O la quantité maximale de cuivre introduite correspond à 7,5 tonnes (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 tonnes/an, (débit moyen annuel $55 \text{ m}^3/\text{s}$; teneur moyenne en Cu = $5 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$), et de la Seudre, 1 à 2 tonnes/an (débit 1 à $10 \text{ m}^3/\text{s}$; teneur en Cu = $10 \text{ } \mu\text{g}/\text{l}$), 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 12 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 mai 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)
sept. à mars	2	4,2 (0,02)	12,2 (0,06)	10,1 (0,05)	2,1 (0,01)	1,2 (0,006)

Tableau 12 : 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 tonnes 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 considérera donc que les apports sont constants dans le temps et représentent annuellement 1,4 tonne de cuivre correspondant aux 1,6 tonne de Cu_2O contenues dans les 4 tonnes 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 8, 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 13, le bassin d'Arcachon recevrait annuellement une quantité importante d'organo-stanniques c'est-à-dire de l'ordre de 1,3 tonne. 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 µg/cm ² /jour	Nombre de bateaux	Localisation	TBT dissous (kg)	
				par jour	par période
avril mai 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

Tableau 13 : 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 (tableau 7) on peut estimer que les apports journaliers dans chaque zone d'hivernage s'établissent comme suit :

La Vigne	30 g/j
Andernos, Le Betey	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-quart 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 tonne/an ;

- . la régularité des apports journaliers en cuivre et la variabilité dans le temps (1 à 20) de ceux en composés organo-stanniques ;

- . 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 :

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

$$\text{organo-stanniques } \frac{0,35}{2} = 0,125 \text{ kg}$$

. augmentation des teneurs :

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

$$\text{organo-stanniques } \frac{0,125}{900 \cdot 10^6} = \underline{\underline{0,0001 \text{ } \mu\text{g/l}}}$$

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 transitent 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 METAUX

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 14 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 heures, 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.

../..

Lieux de prélèvement	date 1981	Espèces	taille (mm) moy. (...)	Observations
<u>RADE DE BREST</u>				
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, repar- quées 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 Mou- lin blanc, parc Berthou eau profonde, autochtones	11.03	<i>O. edulis</i>	60 - 80 (69)	Présence de laitance
Elorn rive droite, Beaurepos amont, parc le Donge P., autochtones	11.03	<i>O. edulis</i>	60 - 70	Présence de laitance
<u>BAIE DE LORIENT</u>				
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)	
<u>MARENNES - OLERON</u>				
Boyardville, chenal	.03	<i>C. gigas</i>	40	fixation importante de balanes
Boyardville, parcs	.03	<i>C. gigas</i>	40 - 60 (52)	

<u>ARCACHON</u>				
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
=====				
<u>SAINT-JEAN-DE-LUZ</u>				
Pont de Nivelle	10.02	<i>C. gigas</i>	70 - 110 (88)	

Tableau 14 : Lieux de prélèvement et caractéristiques des échantillons d'huîtres plates *O. edulis* et creuses *C. gigas*.

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 15.

Echantillon/Organe	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Sn	
<u>RADE DE BREST</u>							
Kéraliou	G. D.	1,9	2,52	66,1	774	316	1,42
	Bran.	2,3	2,17	70,5	1148	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	3251	360	2,79
	Bran.	3,5	3,79	568,9	2937	294	2,09
	Mus.	1,6	3,77	68,9	671	59	< 0,5
	Coq.	4,1	0,2	70	59	1085	6
Elorn R. G. "Le Guern"	G. D.	2,2	1,96	69,7	1898	325	1,26
	Bran.	2,4	2,77	83,8	2002	296	1,9
	Mus.	1,1	1,42	10,7	554	94	< 0,5
	Coq.	17,6	0,2	30	10	5168	2
Elorn R. D. Moulin blanc	G. D.	1,9	3,95	45,4	1202	285	0,54
	Bran.	2,1	3,81	89,1	1902	180	< 0,5
	Mus.	1,4	3,89	6,8	391	62	< 0,5
	Coq.	3,1	0,2	12	26	1265	3
Elorn R. D. Beaurepos	G. D.	2,7	1,57	89,4	1738	282	1,34
	Bran.	3,2	1,85	168,6	2986	329	1,57
	Mus.	2,3	1,23	14,5	667	72	< 0,5
	Coq.	15,0	0,2	31	11	5771	< 2
<u>BAIE DE LORIENT</u>							
Blavet Amont	G. D.	2,8	4,31	326,2	3225	592	1,4
	Bran.	3,4	2,98	332,1	4354	483	2,7
	Mus.	1,8	2,32	27,9	887	99	1,4
	Coq.	4,6	0,2	14	55	1750	≈ 3
Blavet Anse Steir Bouest	G. D.	4,4	4,22	402,8	6277	921	2,5
	Bran.	3,3	3,66	394,1	6279	717	1,5
	Mus.	1,6	1,14	48,7	1150	110	1,4
	Coq.	9,6	0,4	15	71	5220	1
Blavet Arsenal	G. D.	2,5	3,73	223,6	2965	307	1,5
	Bran.	2,7	2,81	272,0	4718	551	2,2
	Mus.	1,5	2,21	30,7	1419	106	1,3
	Coq.	4,1	0,3	11	49	1600	1

Echantillon/organe		Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Sn
<u>MARENNES - OLERON</u>							
Boyardville	G. D.	3,9	11,75	215,3	2465	766	0,93
Chenal	Bran.	5,1	13,12	228,2	2746	602	< 0,5
	Mus.	1,4	3,15	27,6	506	196	0,6
	Coq.	3,7	0,2	13	53	4687	< 1
Boyardville	G. D.	4,6	9,85	211,0	2510	1111	< 0,5
parc	Bran.	3,2	10,84	229,0	2438	585	< 0,5
	Mus.	1,1	2,54	16,4	367	182	< 0,5
	Coq.	5,3	0,2	14	42	7096	≈ 1
<u>ARCACHON</u>							
Belisaire	G. D.	1,9	5,15	78,5	1269	652	0,71
	Bran.	2,5	6,79	166,6	2521	539	0,55
	Mus.	1,2	3,73	21,5	502	108	< 0,5
	Coq.	3,6	0,1	11	29	696	≈ 3
La Vigne	G. D.	3,2	8,26	402,1	6408	691	7,03
port	Bran.	4,1	6,11	577,5	6076	961	17,37
	Mus.	1,6	7,19	78,6	2954	369	7,8
	Coq.	4,3	0,2	18	71	17495	< 1
La Vigne	G. D.	2,4	4,14	125,8	2800	575	0,59
Gisement	Bran.	1,7	3,76	200,8	3829	435	< 0,5
	Mus.	1,4	1,85	18,8	621	118	< 0,5
	Coq.	6,5	0,3	14	52	2106	< 2
Villa Algérienne	G. D.	2,7	3,81	76,1	1659	907	1,06
	Bran.	2,9	4,62	127,7	2779	565	< 0,5
	Mus.	1,4	1,59	11,7	520	112	< 0,5
	Coq.	4,4	0,2	14	36	1802	6
Les Jacquets	G. D.	1,5	1,92	61,7	1745	417	0,73
	Bran.	2,2	2,43	102,5	2468	333	0,53
	Mus.	1,4	0,79	8,0	365	54	< 0,5
	Coq.	5,5	0,2	14	52	3548	< 1
Les Jacquets	G. D.	2,6	1,80	77,6	2077	653	0,85
	Bran.	1,5	1,98	62,0	1362	456	< 0,5
	Mus.	1,3	0,46	4,3	259	58	< 0,5
	Coq.	5,3	0,2	11	84	2709	< 1
La Hillon	G. D.	2,5	2,05	58,8	1135	988	< 0,5
	Bran.	2,6	2,78	95,0	1748	532	0,83
	Mus.	1,3	0,62	4,2	245	132	0,5
	Coq.	4,0	0,2	13	39	1693	< 1
Comprian	G. D.	1,9	2,96	344,9	1960	563	0,99
	Bran.	1,7	2,37	599,6	2926	273	0,63
	Mus.	1,2	0,98	56,5	481	66	< 0,5
	Coq.	5,4	0,1	112	58	4151	< 1
.. / ..							

Echantillon/organe	Pb	Cd	Cu	Zn	Fe	Sn	
Gujan	G. D.	2,1	2,48	106,8	3205	619	1,06
	Bran.	2,0	2,59	126,7	3131	470	0,65
	Mus.	1,4	0,50	4,0	388	84	< 0,5
	Coq.	5,7	0,1	13	59	3892	≈ 3
Arams	G. D.	2,8	1,72	173,6	2123	1053	1,23
	Bran.	2,6	2,38	365,2	3636	562	1,93
	Mus.	1,5	0,86	22,4	441	170	1,0
	Coq.	9,2	0,3	16	70	3737	< 1
Les Hosses	G. D.	3,0	3,12	99,9	2718	539	0,73
	Bran.	3,2	2,51	128,7	3357	370	1,11
	Mus.	1,0	0,59	8,3	458	75	0,6
	Coq.	8,6	< 0,1	17	50	4374	< 1
Grand Blanc	G. D.	3,0	3,18	64,8	2533	861	1,05
	Bran.	2,4	2,57	100,4	2763	352	0,64
	Mus.	1,2	0,94	12,8	631	192	< 0,5
	Coq.	6,2	0,2	12	34	2976	< 1
SAINT-JEAN-DE-LUZ							
Pont de Nivelle	G. D.	4,7	3,07	235,8	4645	1308	1,25
	Bran.	7,4	5,30	317,1	4911	1027	3,5
	Mus.	1,6	1,42	36,3	1038	141	0,6
	Coq.	9,9	0,2	18	79	3895	≈ 3

Tableau 15 : 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.

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 µg/kg Ca) et l'étain (< 1 à 6 µg/kg Ca),
- . plus élevées en plomb dans deux échantillons d'huîtres plates de la rade de Brest,
- . de l'ordre de 10 à 20 µg/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 112µg/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 l'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 RNO 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.

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 (figure 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 1135 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.

../..

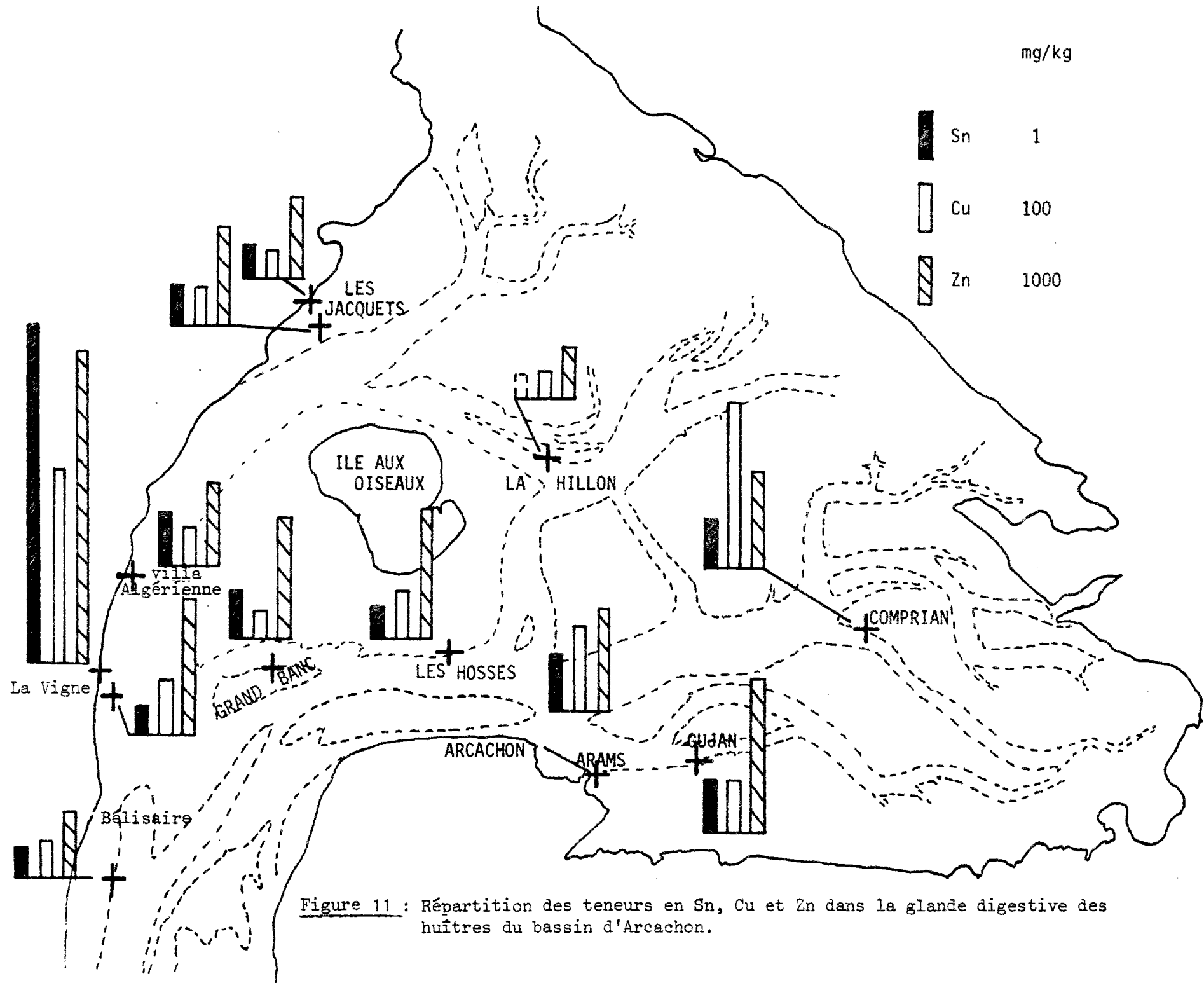


Figure 11 : Répartition des teneurs en Sn, Cu et Zn dans la glande digestive des huîtres du bassin d'Arcachon.

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 vraisemblablement 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 Comprian 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 (Y. 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°) Conclusions

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 - DISCUSSION

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 par les organisations professionnelles d'être à l'origine de ces perturbations. L'examen des données bibliographiques et des premiers résultats des recherches en cours, permet, d'une part d'apporter quelques éléments de réponse, d'autre part de suggérer des techniques moins polluantes de lutte contre les salissures.

I - INFLUENCE SUR LA REPRODUCTION DES HUITRES

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 observations effectuées par le laboratoire "Cultures Marines" d'Arcachon ont montré (rapport d'activité 1980) 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 μ). Par contre, à partir de la mi-août jusqu'à début septembre, la présence de façon quasi permanente de larves "grosses" ($> 235 \mu$) 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 expérimentales conduites in situ et en laboratoire par le laboratoire "Cultures Marines" d'Arcachon ont montré que :

1°) les géniteurs élevés dans le bassin et séjournant à l'extérieur de la baie pendant leur maturité sexuelle, donnaient des embryons viables,

2°) les eaux du bassin étaient moins favorables au développement larvaire que les eaux océaniques prises dans les mêmes conditions expérimentales.

Aussi, bien que les conditions hydrologiques observées dans le bassin en 1977, 1978 et 1979, pourraient suffire à expliquer la pauvreté du captage, il n'est pas impossible que les eaux du bassin renferment des substances susceptibles d'agir :

- 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 mortalités observées quand les réserves vitellines sont épuisées. Ce type de phénomène a récemment été observé par des chercheurs canadiens dans des élevages de salmonidés ;

../..

- soit sur la vie des larves par toxicité aiguë. La première hypothèse est en cours d'examen par l'étude de la composition biochimique des oeufs et larves demandée par la "Mission Scientifique chargée de traiter des problèmes ostréicoles du bassin d'Arcachon" et réalisée à la Station Marine d'Endoume.

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 16 donne les teneurs en cuivre et zinc, exprimées en µg/l d'eau brute, trouvées pendant la période de reproduction, c'est-à-dire de juin à septembre 1980, aux stations du RNO dans les bassins 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 µg/l de cuivre et 0 % de mortalité à 75 µg/l de zinc (confer A, IV, 1°, a et c) on en déduit que les teneurs en cuivre et en zinc sont du même ordre de grandeur dans les deux bassins et la plupart du temps inférieures aux concentrations létales.

Teneurs µg/l	A R C A C H O N			M A R E N N E S - O L E R O N		
	Comprian	Thiers	Arguin	Mouclière	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

Tableau 16 : 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 contenu 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.

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 l'on ne dispose pas de données sur leur niveau de présence dans les eaux conchylicoles. On est donc momentanément réduit à effectuer un bilan des dangers et des facteurs qui tendent à rendre acceptable ou inacceptable la libération de ces substances dans l'environnement.

Parmi les points défavorables on peut retenir :

- . la toxicité très élevée pour les larves de mollusques ; la concentration sans effet étant vraisemblablement voisine ou inférieure à $0,1 \mu\text{g/l}$,
- . la persistance relativement longue du TBT mesurée en laboratoire.

Parmi les facteurs minorants figure l'action du milieu naturel qui par dilution, adsorption sur les matières en suspension, photodégradation, peut modifier le comportement des organo-stanniques. Aucune donnée chiffrée ne permet actuellement de dire si ces facteurs sont prépondérants et font que le TBT est sans effet sur le développement des larves. Cependant, la présence de larves "grosses" et le captage obtenu dans le bassin d'Arcachon pendant le mois d'août 1980 où selon notre estimation 8 kg de TBT sont introduits journalièrement, constituent un fait positif. Il en est de même pour la zone située dans le chenal de Boyardville où le captage est très bon.

../..

Cependant, afin d'obtenir une preuve de l'impact du TBT sur le captage de larves le laboratoire "Cultures Marines" de La Tremblade a programmé, pour la période de reproduction 1981, une expérimentation in situ consistant à placer un collecteur traité au TBT au milieu d'un ensemble de collecteurs non traités. L'espace toxique pour les larves autour de la source pourra être déterminé par un simple examen du taux de fixation sur les collecteurs voisins.

II - INFLUENCE SUR LA CALCIFICATION

Les anomalies de calcification, constituées par un feuilletage de la coquille avec formation d'un gel inter-lamellaire, ont été observées en 1974 chez l'huître creuse *C. gigas* du bassin d'Arcachon ; elles concernent actuellement, à des degrés divers, la plupart des centres ostréicoles de l'Atlantique. Les malformations apparaissent dès le stade naissain et conduisent à un épaississement exagéré de la coquille avec l'âge. Le phénomène est lié à la phase de croissance et tend à être accentué dans les zones océaniques et inexistant dans les claires.

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

Les études conduites par l'I.S.T.P.M. en collaboration avec le Professeur KRAMPITZ (Université de Bonn) ont mis en évidence :

- . l'altération de la protéine de calcification, déficiente en acides aminés assurant les liaisons calciques (acides glutamique et aspartique, phosphoserine),

- . des différences significatives entre les teneurs en vitamine K (naphthoquinones) des mollusques sains et de ceux présentant des malformations ; la vitamine K intervient dans le cycle de Krebs qui fournit le CO₂ nécessaire à la formation de carbonate de calcium,

- . la nature protéique et les propriétés inhibitrices de calcification du gel.

Les possibilités d'interférence des organo-stanniques dans le métabolisme calcique n'ont pas à notre connaissance fait l'objet d'études, en particulier chez les mollusques. Nous nous sommes cependant préoccupés de savoir si la protéine dénaturée qui constitue le gel, n'était pas le résultat de la formation de complexes entre la protéine de calcification et les dérivés organiques de l'étain. L'absence d'étain dans le gel tendrait à prouver qu'il n'en est rien. De plus, l'existence de phénomènes identiques chez des huîtres élevées en Grande-Bretagne et apparemment au Japon, rend l'hypothèse de l'influence des organo-stanniques sur le métabolisme calcique peu probable.

Cependant des expérimentations de laboratoire sont actuellement en cours pour déterminer si des concentrations élevées de TBT peuvent provoquer des anomalies de calcification.

III - RECHERCHES ET DEVELOPPEMENT DE REVETEMENTS NON POLLUANTS

Les mécanismes d'action des peintures anti-salissures aboutissant à la consommation des matières actives au cours du temps imposent le renouvellement des films déposés sur les carènes, lorsque ces derniers deviennent inactifs. La durée de vie des peintures modernes permet de faire coïncider les traitements, avec les passages périodiques en cale sèche pour révision technique des navires marchands, ou avec la fin de l'hivernage pour les bateaux de plaisance. Cependant l'utilisation à fond perdu de substances actives n'est pas une solution satisfaisante et des efforts ont été faits pour rechercher des revêtements à longue durée d'action, ne faisant pas appel à la dissolution de toxiques dans le milieu.

1°) Films anti-adhérents

La firme "Rhône-Poulenc" propose des produits organosiliciques du type élastomère réticulant, présentés en dispersion dans un solvant organique permettant leur application au pistolet, à la brosse ou au rouleau manuel. Un dépôt de 100 à 200 μ d'épaisseur est obtenu en deux couches effectuées à deux heures d'intervalle ; la vitesse de séchage dans des conditions normales de température et d'humidité est comparable à celle

des peintures anti-salissures classiques. L'adhérence sur certains supports peut nécessiter l'emploi de produits primaires d'adhérence, ou des traitements de surface particuliers : dégraissage, dépolissage....

Après séchage le film d'organosiliciques est quasiment inerte, ne contient pas de substances toxiques, et agit contre les salissures par un phénomène physique destiné à empêcher leur accrochage sans les détruire. Les expérimentations effectuées par le fabricant sur trois bateaux à coque en polyester de sept, neuf et dix mètres, ayant séjourné respectivement 2 ans en Méditerranée, 1 an en Atlantique et 2 ans en Grèce ont révélé de légères fixations de coquillages se détachant facilement.

A la demande de l'I.S.T.P.M. deux bateaux à coque en polyester, dont la surface de carène est de 20 à 40 m², seront l'objet à partir du mois de juin 1981, d'une expérimentation visant à déterminer l'efficacité de ce type de revêtement.

2°) Alliages cuivre-nickel

Les propriétés anti-salissures des alliages de cuivre et de nickel ainsi que leur résistance à la corrosion marine, sont à l'origine de leur utilisation pour la confection de cages immergées destinées à l'élevage des poissons (HUGUENIN et Coll., 1979). Un bateau expérimental le "Copper Mariner" dont la carène était recouverte de feuilles de cupro-nickel, a navigué pendant neuf ans dans les eaux du Nicaragua sans nécessiter d'entretien. A notre connaissance cette utilisation des alliages cuivre-nickel n'a pas encore reçu de développement industriel.

../..

D - CONCLUSIONS

Les études réalisées par l'I.S.T.P.M. en vue d'évaluer les risques dus à l'emploi des peintures anti-salissures dans les zones conchylicoles ont permis :

- 1°) de recenser les formulations et les quantités de peintures employées dans trois grandes zones conchylicoles,
- 2°) d'estimer les apports saisonniers en cuivre et organo-stanniques dus à l'emploi de ces peintures,
- 3°) de montrer que dans les zones conchylicoles la contamination des huîtres par l'étain était localisée dans les ports de plaisance,
- 4°) de confirmer que les teneurs en cuivre et zinc dans le bassin d'Arcachon n'étaient pas directement responsables des mortalités de larves enregistrées ces dernières années,
- 5°) de penser que les dérivés organo-stanniques n'étaient pas impliqués dans les anomalies de calcification des huîtres *C. gigas*,
- 6°) de mettre en évidence des techniques de lutte contre les salissures n'entraînant pas de libération de produits toxiques.

Les expérimentations actuellement en cours permettront de déterminer si le TBT a une influence directe sur le captage du naissain et les malformations des coquilles.

E - BIBLIOGRAPHIE

- ALABASTER (J.S.), 1969. - Survival of fish in 164 herbicides, insecticides, fungicides, wetting agents and miscellaneous substances. - Int. Pest. Control, 11, p. 29 - 35.
- ALDRIDGE (W.N.) et STREET (B.W.), 1964. - Oxidative phosphorylation : biochemical effects and properties of trialkyltins. - Biochem. J. 91, p. 287 - 297.
- ALDRIDGE (W.N.), 1976. - The influence of organotin compounds on mitochondrial functions. - ZUCKERMAN, J. J., ed. organotin compounds : New chemistry and applications, Washington, DC, American Chemical Society, p. 186 - 196.
- ANONYME, 1976. - Water quality criteria. - Mc KEE et WOLF editeurs.
- ANONYME, 1978 a. - Marine coatings and corrosion control : antifouling bottom paints vital to vessel efficiency. - Marine Engineering/Loc. - 83, 2, p. 47 - 49.
- ANONYME, 1978 b. - Noxious effects of dangerous substances in the aquatic environment. - Commission des Communautés Européennes : Environnement et qualité de la vie, EUR 5983 EN.
- ANONYME, 1980. - Tin and organotin compounds : A preliminary review. - Environmental Health Criteria 15 ; World Health Organisation Geneva.
- BARUG (D.). - Microbial degradation of bis (tributyltin) oxide. - Institute for organic chemistry TNO UTRECHT - The Netherlands.
- BARUG (D.) et WONG (J.W.), 1980. - Studies on the degradation of bis (tributyltin) oxide in soil. - Pestic. Sci., 11, 77 - 82.
- BELLINGER (E.G.) 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, p. 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, p. 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, p. 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. Research, 13, p. 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, p. 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*. - Marine Biology, 18, p. 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 CNEEXO - COB.
- CHLIAMOVITCH (Y.P.) et KUHN (C.), 1977. - Behavioural haematological and histological studies on acute toxicity of bis (tri-n-butyltin) oxyde on *Salmo gairdneri* Richardson and *Tilapia rendalli* Boulenger. - J. Fish. Biol., 10, p. 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 INCRA project n° 215.
- CROQUETTE (J.), 1976. - La réparation navale. - Rapport CNEEXO.
- CROWE (A.J.) et SMITH (P.J.), 1979. - Dialkyltin dinalide complexes : a new class of metallic derivatives exhibiting anti-tumour activity.
- DESCHIEENS (R.), BROTTES (H.) et MVOGO (L.), 1966. - Application sur le terrain, au Cameroun, dans la prophylaxie des bilharzioses de l'action molluscicides de l'oxyde de tributylétain. - Bull. Soc. Path. Exot., 59, p. 968 - 973.
- DE WOLF (P.) et VAN LONDEN (A.M.), 1966. - Anti-fouling compositions. - Nature, 15, p. 272- 274.
- EVANS (J.C.), 1970. - Développement des peintures anti-salissures à base d'organo-étains. - L'étain et ses usages, 85, p. 3 - 7.
- EVANS (J.C.) et SMITH (P.J.), 1975. - Organotin-based anti-fouling systems. - J. Oil Col. Chem. Assoc. - 58, p. 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, p. 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. Exotique. - 57, p. 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. 2e Congrès International de la corrosion marine. - Athènes, Verlay édit., p. 425 - 434.

- HIS (E.), 1981. - Communication personnelle.
- HIS (E.) et ROBERT (R.), 1980. - Action d'un sel organo-métallique, l'acétate de tributyle-étain sur les oeufs et larves D de *Crassostrea gigas* (Thurnberg). - Conseil International pour l'Exploration de la Mer C. M. 1980/F : 27.
- 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, p. 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'étain et ses usages, 21, p. 7 - 8.
- 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.
- MAZAEV (V.T.) et SLEPNINA (T.G.), 1973. - Experimental data on hygienic standardization of dibutyltin sulfide in water bodies. - Gig. i. Sanit., 8, p. 10 - 13.
- MAZAEV (V.T.), IGUMNOV (A.S.), TSAI (V.N.) et Coll., 1977. - Comparative hygienic toxicology assessment of alkyl oxides. - Gigiena i Sanitariya, 4, p. 14 - 18 ; Pollution abstract n° 78 - 01356.
- POLSTER (M.) et HALACKA (K.), 1971. - Beitrag zu hygienisch - toxikologischen problematik einiger antimikrobiell gebrauchter organozinnverbindungen.- Ernährungsforschung, 16, p. 527 - 535.
- RASCIO (V.J.D.), 1968. - Peinture pour la protection anticorrosion de coques de navire : résultat des essais en radeau effectués en Argentine.- 2e Congrès International de la Corrosion marine. Athènes 1968, Verlag édit. , p. 163 - 171.
- SAROYAN (J.R.), 1968.- Countdown for antifouling paints. - 2e Congrès International de la Corrosion marine. Athènes 1968. - Verlag édit., p. 469 - 494.
- SAROYAN (J.R.), LINDNER (E.) et DOOLEY (C.A.), 1968. - Attachment mechanism of barnacles. - 2e Congrès International de la Corrosion marine. - Athènes 1968. - Verlag édit., 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, p. 197 - 212.

- SEINEN (W.), VOS (J.G.), VAN KRIEKEN (R.), PENNINKS (A.), BRANDS (R.) et HOOYKASS (H.), 1977 b. - Toxicity of organotin compounds. III. Suppression of thymus - dependent immunity in rats by di-n-butyltin-chloride and di-n-octyltin-dichloride. - Toxicol. Appl. Pharmacol. 42,1, p. 213 - 214.
- SHELDON (A.W.), 1974. - The effect of organotin anti-fouling coatings on man and his environment. - ACS coatings and Plastics Reprints, 34, p. 600 - 606.
- SLESINGER (A.E.) et DRESSLER (I.), 1978. - The environmental chemistry of three organotin chemicals. -
- SMITH (P.J.). - Toxicological data on organotin compounds. - I.T.R.I. Publication n° 538, 20 p.
- SMITH (P.) et SMITH (L.), 1975. - Organotin compounds and applications. - Chemistry in Britain, 11, 6, p. 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. Pharm. 55, 1, p. 188 - 197.
- THUST (U.), 1979. - Les organo-étains en RDA - production et applications. - L'étain et ses usages, 122, p. 3 - 5.
- WALDEN (C.C.), 1976. - The toxicity of pulp and paper mill effluents and corresponding measurement procedure. - Water Research, 10, p. 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, p. 50 - 56.

