

La chimie à l'assaut des biosalissures

Françoise Quiniou et Chantal Compère La chimie à l'assaut des biosalissures

La mer est un monde vivant qui réagit à toute intrusion artificielle, comme la coque d'un navire, un filet de pêche, une bouée (Figure 1) ou toute autre surface, en la colonisant rapidement : bactéries, algues, crustacés, mollusques ou autres organismes marins y adhèrent de manière incontrôlée et forment des salissures marines, encore appelées **biosalissures**.

Les biosalissures peuvent être définies comme l'accumulation de micro- puis de macro-organismes indésirables (végétaux et animaux) sur les surfaces de structures immergées en mer.

La multiplication des activités marines, structures offshore, navigation commerciale et de plaisance, aquaculture, a entraîné la recherche de moyens élaborés pour combattre efficacement ces organismes indésirables et leurs conséquences, tant sur le plan économique que sur celui de l'environnement.

La lutte contre les biosalissures date de plus de 2000 ans : on utilisait alors des clous de cuivre ou des revêtements de goudron. À partir des années 1970, l'oxyde de cuivre, employé comme

biocide dans les peintures antisalissures, a été remplacé par les organoétains (le TBT et ses dérivés), en raison de leurs meilleurs rapports efficacité/longévité/coût. Mais au début des années 1980, la mise en évidence, pour la première fois, dans le bassin d'Arcachon, de l'impact néfaste du TBT pour l'environnement, a conduit la France à la mise en place de la première réglementation interdisant l'usage des peintures à base d'organoétains pour les bateaux de moins de 25 mètres (décret du 17 janvier 1981). Cette mesure a été reprise dans une Directive européenne puis par de

Figure 1

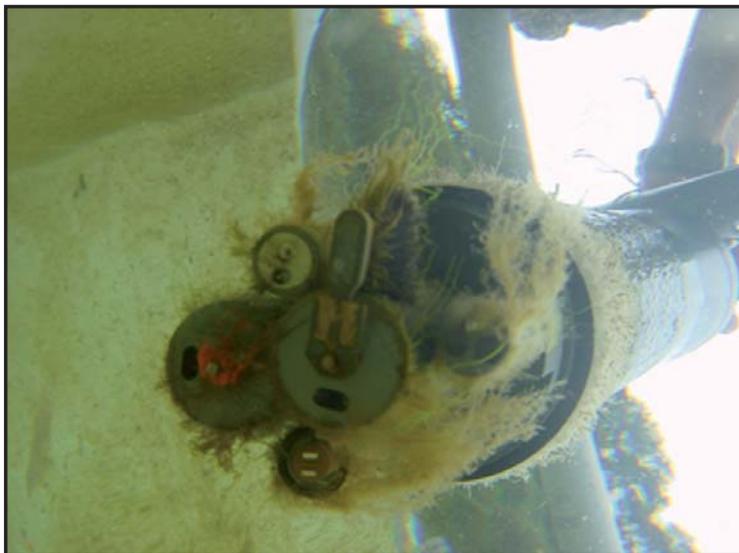
Des coquillages ont commencé à coloniser la coque d'un bateau.



nombreux pays, conduisant à la convention internationale de l'Organisation maritime internationale (OMI) sur le contrôle des produits antisalissures dangereux : interdiction d'appliquer des revêtements au TBT sur les navires à compter du 1^{er} janvier 2003 ; puis, au 1^{er} janvier 2008, élimination des revêtements contenant du TBT actif des navires. De nouvelles contraintes au niveau des bassins de carénage imposent également une totale remise en cause des produits existants, de leur utilisation et de leur gestion en fin de vie (déchets). Ces réglementations, ainsi que l'application de la Directive Biocides (1998) [1] et du règlement REACH (*Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals*, (voir l'encart « La réglementation des activités marines », Chapitre de L.-A. Romaña et M. Marchand) mis en application le 1^{er} juin 2007, ont induit une demande pressante de développements de procédés antisalissures alternatifs appropriés ayant un impact minimal sur l'environnement.

Figure 2

Des biosalissures s'installent sur un capteur océanographique.

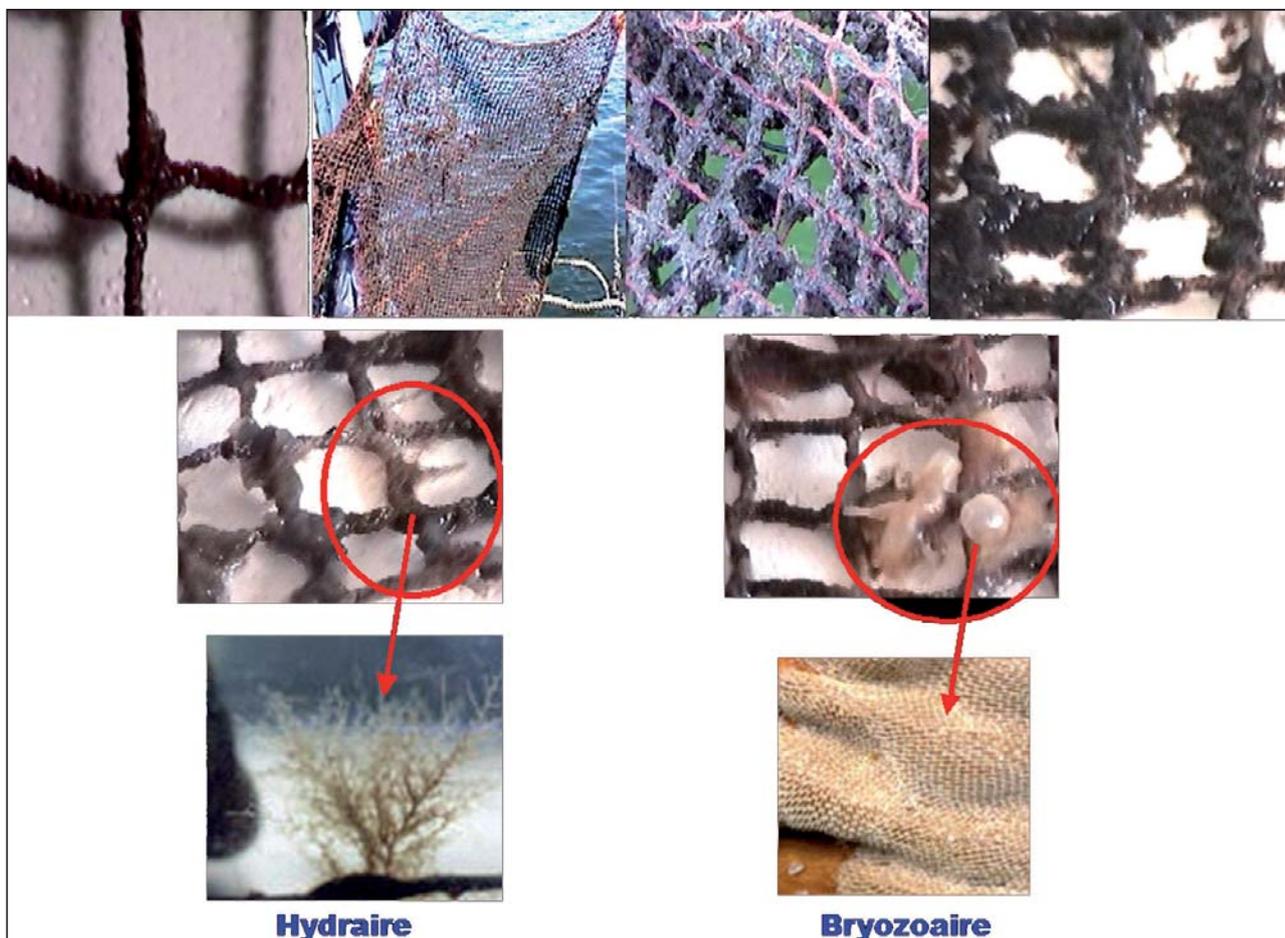


1 Les biosalissures : quels effets ?

Les organismes qui s'installent et croissent sur toutes les surfaces immergées peuvent avoir des conséquences multiples, ayant un très *fort impact sur la navigation et l'économie maritime* : ils alourdissent les navires, augmentent les forces de frottement, entraînant une diminution de la vitesse et une surconsommation en carburant ; ils diminuent les échanges thermiques, bloquent les fonctions mécaniques, colmatent les canalisations et les systèmes de filtration ; ils augmentent le risque de corrosion des alliages métalliques et de la biodétérioration des matériaux [2] ; ils affectent les propriétés optiques des capteurs océanographiques, dont les paramètres mesurés perdent de leur fiabilité [3] (Figure 2).

Ainsi la réaction de la mer est vive : elle entrave souvent les activités humaines. Tout cela entraîne une augmentation des coûts de maintenance, par la mise en place de procédures de nettoyage, non seulement pour les bateaux





Hydraire

Bryozoaire

mais aussi pour les installations aquacoles : poches ostréicoles, filets d'aquaculture, etc., qui devront être retournés, relevés et nettoyés (Figures 3 et 4).

Plus sournois s'ajoutent les risques de dispersion des biosalissures qui sont transportées au cours des déplacements des navires. Les organismes sont alors susceptibles d'être introduits dans de nouveaux écosys-

tèmes, entraînant des risques de modification de la biodiversité et de pullulation d'espèces qualifiées d'invasives. Ainsi, de nombreuses espèces introduites en Europe auraient pour modalité d'introduction les salissures sur les coques de bateaux [4]. En Pertuis charentais, 45 % des espèces invasives ont pour vecteur le « fouling » des coques de bateaux ainsi que les eaux de ballast, précise le chercheur

Figure 3

Des biosalissures colmatent les mailles des filets du centre de production salmonicole de la compagnie Salmones Multiexport Ltda, Chile.

Figure 4

Les algues vertes n'ont pas épargné les poches ostréicoles en baie des Veys (Normandie), en les colmatant.



P. G. Sauriau, qui étudie l'écologie marine [5] – la facilité des échanges augmentant la probabilité d'introduction de nouvelles espèces. C'est le cas de l'**annélide** polychète *Ficopomatus enigmaticus*, connu en Australie et en Asie, décrit pour la première fois dès 1923 dans le canal de Caen [6]. Il est maintenant installé sur tout le littoral français où il est la source de gros inconvénients pour les bateaux sur lesquels cette espèce, vivant en colonies, peut atteindre des densités de 20 000 individus au mètre carré ! C'est aussi le cas des crépidules (*Crepidula fornicata*), mollusque gastéropode dont les observations sur les côtes françaises ont suivi le débarquement des alliés sur la côte Normande en 1945, et qui envahit actuellement une grande partie du littoral. Les tentatives d'éradication de ce véritable envahisseur, ou mieux encore, de valorisation (engrais, alimentation), ne sont pas encore très concluantes. Une autre espèce, qui a beaucoup voyagé : la moule zébrée (*Dreissena polymorpha*, **Figure 5**), originaire de la mer Caspienne, envahit depuis 1985 les plans

d'eau américains, où elle est suspectée d'avoir été transportée par des bateaux ; elle est également observée en France. De fâcheuses conséquences écologiques...

Face aux problèmes écologiques et économiques causés par les salissures marines, l'homme a tenté de comprendre leur nature et leur mode de formation, afin de trouver des solutions pour y parer de manière durable.

2 Que sont ces bio-salissures et comment s'installent-elles ?

Les assemblages d'organismes – micro- et macro-organismes – adhérents sur des surfaces et entre eux sont qualifiés de bio-salissures. Il s'agit d'organismes aquatiques vivants, tant **autotrophes** (comme les diatomées) qu'**hétérotrophes** (protistes, petits invertébrés). On peut trouver d'une part des **procaryotes** (bactéries), des **eucaryotes** unicellulaires (**protozoaires**, levures, diatomées) ou des eucaryotes pluricellulaires pour les micro-organismes, et d'autre part des macro-organismes (algues, crustacés dont les **cirripèdes**

Figure 5

A) Moule zébrée, espèce invasive d'eau douce, ici photographiée dans la Deule canalisée à Lambersart, près de Lille, en 2006. Photo prise à Lambersart (nord de la France, Europe).

B) La moule zébrée (*Dreissena polymorpha*), introduite de Russie via des canaux maritimes vers des zones étrangères en Europe aux XVIII^e et XIX^e siècles, puis dernièrement vers l'Amérique du Nord où elle a eu d'importants impacts négatifs.



ALGUES, CRUSTACÉS, MOLLUSQUES...
ILS SONT NOMBREUX À FORMER CES BIOSALISSURES

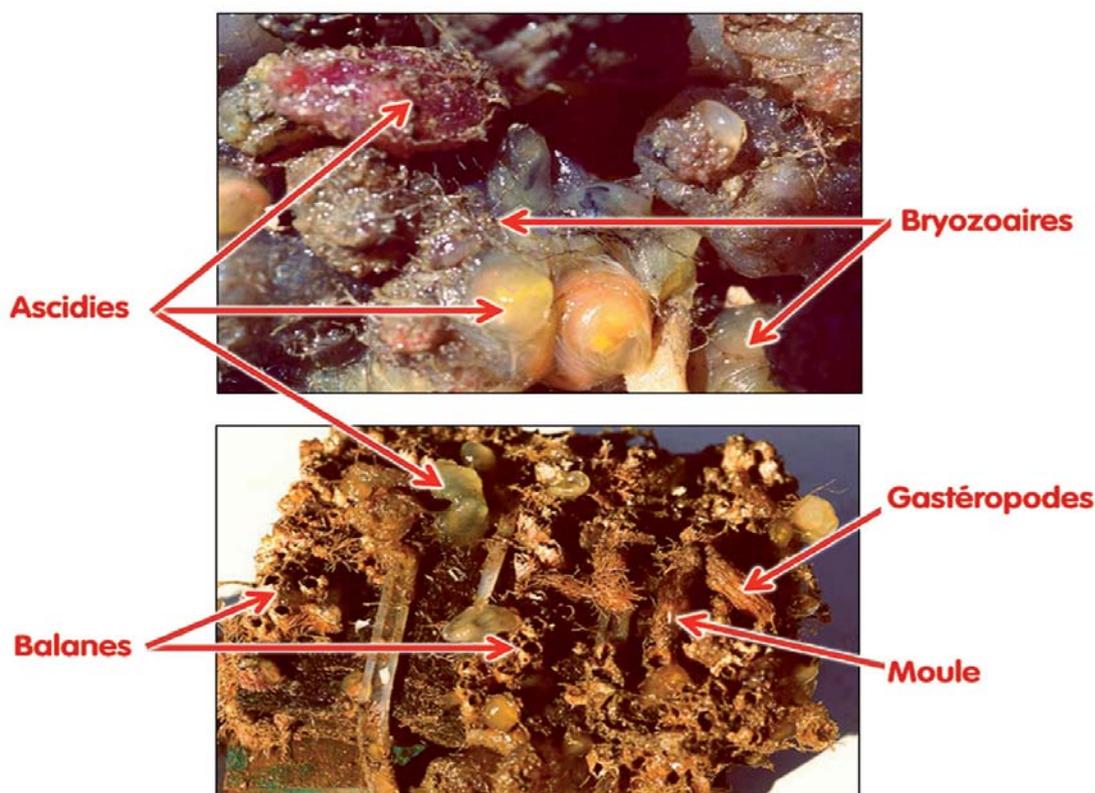


Figure 6

Après quelques mois d'exposition en mer, des biosalissures de toute nature s'installent bien solidement sur leur support.

ou balanes, vers, **ascidies**, **bryozoaires**, spongiaires, **hydriaires**, mollusques...) (Figure 6, Encart « *Algues, crustacés, mollusques... ils sont nombreux à former ces biosalissures* »). Jusqu'à nos jours, il a été dénombré plus de 4000 espèces du **péri-phyton** comme responsables de biosalissures [1], cependant seules 50 à 100 espèces sont citées couramment [2].

Toutes ces salissures marines s'installent de manière incontrôlée, et croissent sur les coques de nos bateaux et filets de pêche... mais selon quel scénario ?

Voici la chronologie qui a été proposée [9] (Figure 7) : tout débute par l'adsorption par le support de molécules organiques présentes dans

l'eau (protéines, fragments azotés, carbohydrates, lipides, substances humiques...) et d'éléments inorganiques (sels, silice, matières particulaires...) [10]. Ces éléments, dont la quantité et la composition dépendent des conditions du milieu (température, salinité, pH, composition chimique, lumière...) et des surfaces, forment le *film primaire* ou conditionnant – quoique non continu. Ce film modifie les propriétés physico-chimiques des surfaces et peut alors influencer par la suite l'adhésion puis la colonisation du support par des bactéries, l'étape suivante [6, 11].

Ensuite, des bactéries viennent s'adhérer au film primaire de manière temporaire, puis très vite, elles se

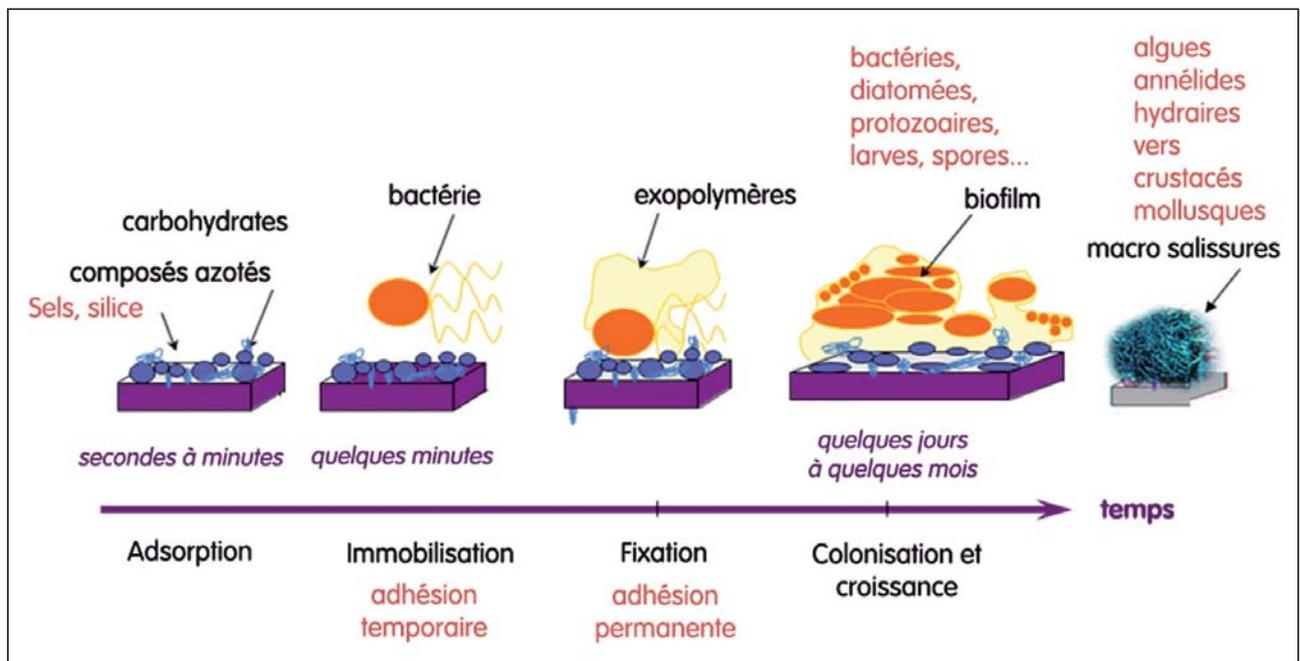


Figure 7

L'installation et la croissance des salissures marines se déroulent selon un scénario bien défini, modélisé par M. Wahl [9] (1989) et repris par C. Rubio [14] (2002).

fixent de façon permanente (quelques minutes leur suffisent), car elles sont capables de produire une *matrice extracellulaire polymère*, sur laquelle peuvent ensuite s'accrocher des **spores** de champignons ou micro-algues puis d'autres **protozoaires** [12]. L'ensemble, constitué des micro-organismes adhérents et de leur sécrétion polymère, constitue dès lors le *biofilm*. Celui-ci a été précisément défini comme étant le « dépôt de matières organiques colloïdales et particulaires ainsi que de bactéries et autres micro-organismes qui recouvrent les sédiments et autres substrats en milieu aquatique », qu'ils soient minéraux (comme les rochers) ou biologiques (végétaux aquatiques, **amphibies**...) [13].

Après quelques jours voire quelques mois d'immersion, et selon les conditions d'exposition, vont alors se fixer les plus gros, les macro-organismes. Ils forment alors les fameuses salissures (par définition, elles sont le résultat du « développement d'algues et de mollusques **sessiles** sur les coques de navires et autres objets artificiels en milieu aquatique

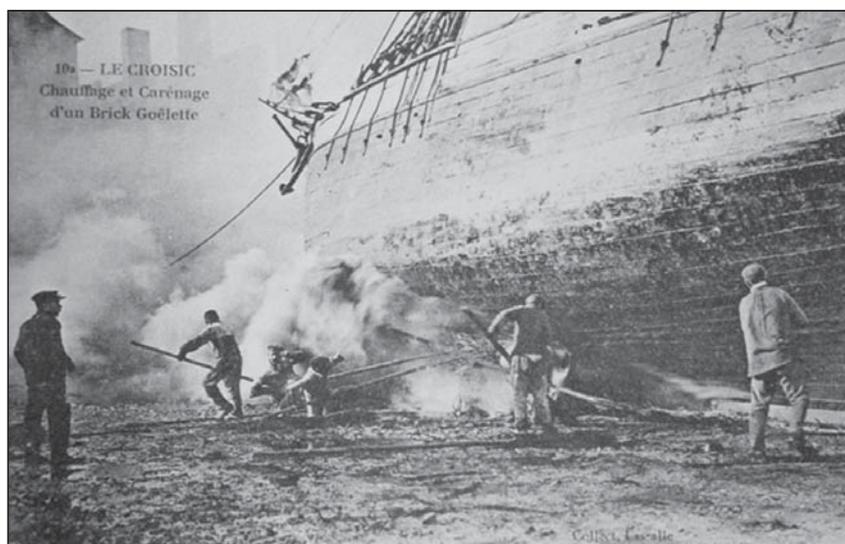
et plus particulièrement marin » [13]). Dès lors, les macro-invertébrés peuvent former des couches de salissures d'épaisseur de quelques millimètres à plusieurs centimètres. On comprend alors que les dégâts constatés puissent avoir des répercussions importantes sur l'économie maritime !

3 Comment a-t-on lutté contre les biosalissures ?

Il y a plus de 2000 ans que l'homme a tenté de combattre les biosalissures ; il a cherché à s'en débarrasser ou tout simplement à en empêcher l'adhésion sur les bateaux, en développant des produits « antisalissures » de toute nature. De nombreux auteurs et revues en relatent l'histoire [7, 15, 16] : remontons dans le temps et découvrons-en les moments clés.

Dès l'Antiquité, les phéniciens et les carthaginois, habiles navigateurs commerçants, employaient des clous et des revêtements de cuivre, alors que le goudron, la cire et l'asphalte étaient employés par d'autres cultures anciennes. Quelques siècles plus tard,

les Vikings utilisaient de la graisse de phoque. Plutarque (45-125 après J.-C.) rapporta la technique du raclage des coques pour enlever algues, animaux et autres saletés, afin de permettre aux navires une meilleure pénétration dans les eaux. En Chine, l'amiral Cheng Ho enduisait les coques de ses jonques avec de la glue mélangée à une huile empoisonnée. Au ^{xiv}^e siècle fut relaté l'enveloppement des coques dans des peaux d'animaux. Pendant le règne du roi du Danemark Christian IV, une référence de 1618 spécifiait que seule la quille près de la bande molle était cuivrée ou recouverte de cuivre. Le premier dépôt de brevet par William Beale date de 1625 : il s'agissait d'un ciment avec de la poudre de fer et du sulfate de cuivre ou minerai de cuivre-arsenic. Il fallut attendre les travaux de Sir Humphrey Davy, au ^{xviii}^e siècle, sur la corrosion du cuivre pour que soit expliqué le rôle de la dissolution de ce métal dans la prévention des salissures. Le développement des bateaux en fer au ^{xviii}^e siècle entraîna une diminution de l'emploi des revêtements à base de cuivre : en effet, l'association fer-cuivre induit des phénomènes de corrosion galvanique ! S'en suivit alors un regain d'intérêt pour imaginer de nouvelles compositions de produits antisalissures et le foisonnement de nombreuses tentatives : revêtements à base de zinc, plomb, nickel, arsenic, de fer galvanisé et antimoine, de zinc et étain, suivis par les revêtements de bois traités au cuivre. D'autres innovations, telles que le feutre bitumé, la



toile, le caoutchouc, l'ébonite, le liège, le papier, le verre, l'émail et les tuiles avaient aussi été suggérées, et même un revêtement de bois par-dessus le métal !

C'est au milieu du ^{xix}^e siècle qu'apparurent les premières peintures antisalissures. Elles étaient basées sur la dispersion d'une substance capable de « tuer » les bio-salissures – un **biocide** – dans des liants polymères. Il s'agissait d'oxydes de cuivre, de mercure ou d'arsenic, que l'on dispersait dans des liants tels que de l'huile de lin, du goudron (**Figure 8**) ou encore des résines qui formaient la base de ces peintures.

Puis au cours des années 1950 émergea une nouvelle famille de biocides : les organoétains, dont un représentant bien connu est le **tributylétain** ou **TBT**. Ses propriétés antisalissures à large spectre furent démontrées par l'équipe du chercheur G. J. M. Van de Kerk, puis par celle de J. C. Montermoso [7, 15, 16]. En 1964 fut déposé le premier brevet concernant l'utilisation de copolymères d'organoétain [7, 15, 16], et en 1974, celui de A. Milne et G. Hails décrivant le premier copolymère autopoliissant (« *self polishing copolymer* ») à partir de sels

Figure 8

Carénage d'un Brick Goëlette au Croisic : le carénage se fait par chauffage du revêtement de goudron.

DES PEINTURES ANTISALISSURES :

TUER LES BIOSALISSURES OU EMPÊCHER LEUR ADHÉSION ?

Un revêtement antisalissure est un cocktail souvent complexe : solvants, **liants**, pigments, charges, additifs et **biocides** selon les cas. Selon la manière dont on veut lutter contre les biosalissures, deux modes d'action sont possibles pour un revêtement :

- tuer les biosalissures : les revêtements libèrent de manière contrôlée une substance **biocide** active ;
- empêcher l'adhésion des biosalissures : de faible **énergie de surface**, ces revêtements **anti-adhérents** ne contiennent pas de biocide.

LES REVÊTEMENTS AVEC BIOCIDES

Ces revêtements sont composés d'une « matrice » et d'un biocide : la matrice a pour fonction d'incorporer le pigment, les charges et le biocide, et doit permettre un relâchement graduel de ce dernier dans l'eau. Depuis la seconde moitié du xx^e siècle, les premiers revêtements se sont différenciés en fonction du mode de libération des toxiques en eau de mer. Ils sont généralement classés comme : matrices insolubles, mixtes ou autopolissantes.

– **Les matrices insolubles ou dures** : ce type de matrice, développé vers 1955, est aussi nommé « peinture de contact ». Insoluble, elle est généralement constituée de **polymères** commerciaux de haut poids moléculaire (de type résine acrylique, vinylique ou de caoutchouc chloré). Les biocides sont libérés progressivement par dissolution dans l'eau de mer, qui pénètre dans le film au travers de pores interconnectés et formés après dissolution des pigments solubles. Mais le taux de relargage décroît de façon exponentielle avec le temps, et l'activité du biocide chute rapidement au-dessous de la valeur minimale d'efficacité. Néanmoins, ce type de revêtement est mécaniquement solide : sa durée de vie est estimée entre 12 et 24 mois selon les conditions d'utilisation.

– **Les matrices mixtes ou érodables** : elles ont été développées vers 1950 par incorporation de liants solubles en eau de mer, avec pour objectif de limiter la perte d'efficacité dans le temps. Elles sont constituées du mélange d'un polymère insoluble (généralement une résine acrylique) et d'un liant soluble dans l'eau (le colophane ou Rosine et ses dérivés). Leur mode d'action est caractérisé par une libération simultanée du biocide et du liant, ce qui permet un relargage quasi constant mais durant 12 à 15 mois seulement. Ces revêtements s'oxydent cependant à l'air et exigent une remise à l'eau rapidement après application. Ils sont également sensibles aux pollutions marines.

– **Les peintures auto-polissantes** : les premières peintures auto polissantes ayant vu le jour sont les peintures TBT-SPC, (du nom anglais « *Tri Butyl Tin – Self Polishing Polymer* »). Elles sont constituées d'un copolymère acrylique (méthylméthacrylate) avec des groupes TBT fixés à la matrice par une liaison ester. Le liant est insoluble dans l'eau mais un mécanisme combiné d'hydrolyse lente et d'échange ionique conduit à une séparation du groupe TBT du copolymère. Le biocide est libéré et peu à peu, le polymère de surface est érodé par l'eau de mer, laissant une nouvelle couche active de copolymère de TBT émerger. La surface est ainsi régénérée, couche après couche. La réaction se produit uniquement à la surface de la peinture, sans pénétration de l'eau de mer dans le film, ce qui augmente le contrôle du relargage de biocide et les propriétés antisalissures. Ces peintures sont formulées pour avoir un taux d'usure de 5 à 20 $\mu\text{m}/\text{an}$. La durée de vie et l'efficacité de ce système à base de TBT étaient particulièrement élevées, de cinq ans, avec un relargage du toxique constant. 215 brevets de revêtement à base d'organoétains ont été déposés depuis 1996, à partir de groupements biocides autres que le TBT [17]. Cependant, ces nouveaux produits ne se sont pas révélés aussi efficaces, probablement en raison de l'impact important de la nature des groupements biocides choisis sur les caractéristiques de la matrice, et en particulier leurs propriétés hydrophile/hydrophobe.

LES REVÊTEMENTS À FAIBLE ÉNERGIE DE SURFACE

Ces revêtements à **faible énergie de surface** ne contiennent pas de biocide, ce qui devrait réduire les problèmes de toxicité rencontrés avec les peintures du premier groupe. Leur faible énergie de surface ralentit voire empêche l'adhésion des espèces indésirables. Ils agissent principalement comme couche barrière, lisse et hydrophobe, à faible énergie de surface. Les salissures ne peuvent adhérer solidement et/ou sont éliminées par les frottements de l'eau lors des déplacements ou par jet d'eau sous pression. Les deux groupes de polymères les plus connus sont les fluoropolymères et les silicones. Certains revêtements à base de poly(diméthylsiloxane) sont également apparus ces dernières années.

Ces types de revêtement sont bien adaptés pour les bateaux côtiers navigant à vitesse élevée (jusqu'à 30 **nœuds**) ou pour les navires réguliers de haute mer avançant à plus de 15 – 22 nœuds. En effet, les balanes peuvent se fixer jusqu'à une vitesse de 7 nœuds et les algues ne sont éliminées qu'à partir d'une vitesse de 18 nœuds, alors que l'élimination du biofilm nécessite une vitesse plus élevée (30 nœuds).

Ils ont vu le jour au début des années 1970, mais leur développement n'a pas connu l'essor espéré malgré une durée de vie relativement longue (trois ans en général), car ils présentent de nombreuses faiblesses : prix de revient élevé, problèmes d'adhésion sur les coques et incompatibilité avec les sous couches existantes nécessitant une préparation particulière des coques, faibles propriétés mécaniques et difficultés de réparation et de maintenance, bien que les technologies aient fait de gros progrès.

de TBT révolutionne l'industrie des revêtements antisalissures. Ces revêtements s'avèreront rapidement d'une grande efficacité, éclipsant à l'époque le premier brevet (1977) de **revêtements anti-adhérents** sans biocide qui ont fait leur apparition à la même époque (**Encart « Des peintures antisalissures : tuer les bioalissures ou empêcher leur adhésion ? »**).

3.1. Les biocides et leurs conséquences : l'exemple du TBT

C'est en raison de leur toxicité vis-à-vis d'un grand nombre d'organismes marins que les biocides ont été utilisés dans les revêtements antisalissures. Mais sont-ils spécifiques ? Et quelles sont les conséquences de leur emploi sur les espèces marines non ciblées et plus généralement sur l'environnement marin ?

Les peintures à base de TBT se sont rapidement révélées très toxiques, particulièrement pour la **conchyliculture**.

Dès 1981 à l'Ifremer, C. Alzieu et ses collaborateurs montrent que les organoétains perturbent la calcification des coquilles d'huîtres. Au même moment, E. His et R. Robert notent l'effet néfaste d'un dérivé du TBT (l'acétate de TBT) sur les œufs et larves de l'huître creuse *Crassostrea gigas*, toxicité confirmée par la suite [18, 19].

Mais les ravages du TBT sur l'environnement sont encore plus importants : dès 1971, le soupçon s'est porté sur ce biocide qui pouvait être responsable du développement chez des mollusques femelles de caractéristiques mâles, telles que les organes génitaux (pénis, canal déférent) [20]. Quelques années après, on a pu établir une relation entre concentration de TBT dans l'eau et **perturbation endocrinienne** [21], les espèces les plus sensibles étant les mollusques : gastéropodes et bivalves. Ainsi le sexe des gastéropodes est modifié dès qu'ils sont exposés à des

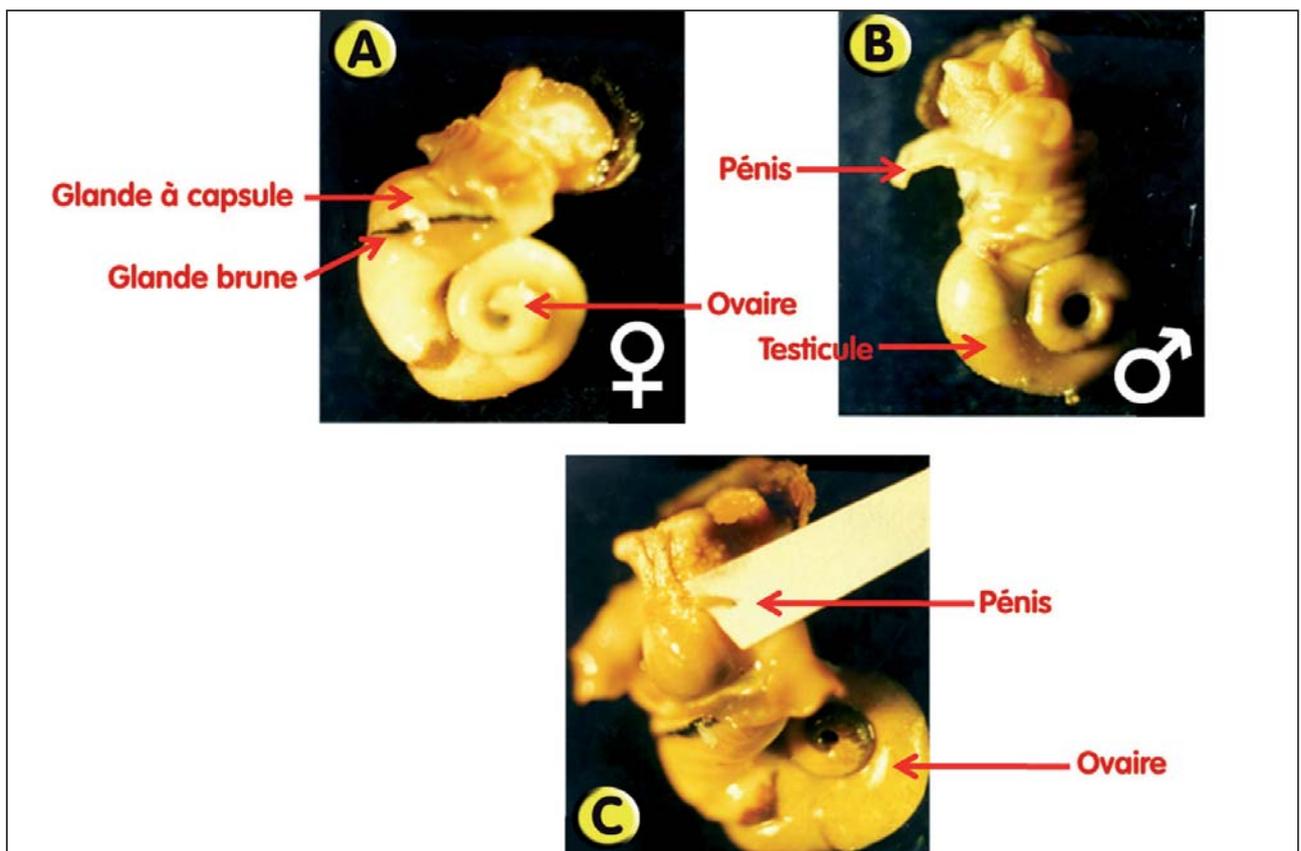
concentrations supérieures au nanogramme de TBT par litre d'eau (soit 1 gramme ou un simple quart de morceau de sucre pour un million de mètres cubes d'eau !). On observe alors un pénis qui se développe chez les femelles (**Figure 9**), lesquelles produisent peu à peu des gamètes mâles. Cette perturbation endocrinienne risque même d'aboutir à la disparition de l'espèce, si les concentrations en TBT se maintiennent ! Il a été constaté que quarante espèces de gastéropodes sont touchées par cette masculinisation (bien que l'influence directe du TBT n'ait pas été établie dans tous les cas [22]). L'indice « Imposex » – l'indicateur d'une imposition du sexe masculin chez les gastéropodes femelles – fait maintenant partie des paramètres recommandés par le Conseil

international d'exploration de la mer (CIEM) pour la surveillance de l'environnement en Europe.

La contamination par le TBT est allée plus loin encore : d'abord considérée comme moins importante en haute mer qu'auprès des côtes, on a tout de même décelé de nombreuses perturbations chez les poissons et différentes espèces marines. Il semblerait que ce biocide affecte les structures des macro et **meiofaunes** (à des taux variant de 30 à 137 μmol de TBT par mètre carré de sédiment seulement !) [23]. L'Organisation maritime internationale (OMI) a même fait, en 1999, état de présence de TBT chez des mammifères ne vivant pourtant pas à proximité des ports ni des routes de navires de commerce : contamination du sperme des baleines et détection de

Figure 9

Développement d'un pénis chez le gastéropode *Ocenebra erinacea* femelle, dès que la concentration en TBT dans la colonne d'eau dépasse 1 ng/l.





produits de dégradation chez les phoques, otaries et aussi chez les oiseaux...

C'est une catastrophe économique ostréicole qui a finalement été décisive pour que l'on arrête d'utiliser le TBT. En effet, en raison du chambrage des coquilles d'huîtres (et ce, dès les deux nanogrammes de TBT par litre d'eau de mer), leur production dans le bassin d'Arcachon a fortement chuté : elle est passée de 15 000 à 3 000 tonnes en 1981, entraînant une crise économique sévère chez les ostréiculteurs du bassin (Figure 10). Cette crise a été à l'origine de décisions réglementaires, faisant de la France le premier pays au monde à mettre un sérieux frein à l'usage du TBT.

3.2. Une législation exemplaire ou presque

La réaction de la France à la suite de cette crise ostréicole s'est traduite par le décret du Ministère de l'Environnement du 17 janvier 1981, qui interdit l'utilisation des peintures à base de TBT sur les bateaux côtiers de moins de 25 mètres. Ce décret a été complété par un arrêté le 19 janvier 1982. L'utilisation des peintures antisalissures à base d'organoétains (le TBT) a d'abord été interdite pour les bateaux de moins de 25 mètres, et pour les autres navires, un taux de lixiviation du TBT était fixé à 4 µg par centimètre carré par jour.

La restriction d'emploi du TBT a rapidement fait effet (Figure 11), permettant la

Figure 10

Les organoétains tels que le TBT perturbent la calcification des coquilles d'huîtres. À gauche : chambrage d'une huître creuse (*Crassostrea gigas*) de trois ans, vivant dans le bassin d'Arcachon en 1979. À droite : reprise de la croissance normale de la coquille chez une huître creuse, remise en eau non contaminée par le TBT, après une période de chambrage dans le bassin. Il est montré que des quantités de TBT supérieures à 20 ng/l perturbent la croissance larvaire, et, au-delà de 100 µg/L, la fécondation est affectée.

Figure 11

Après l'application du décret de 1981 réglementant l'emploi du TBT, on observe la reprise de la production ostréicole dans le bassin d'Arcachon.



restauration des zones de production ostréicole.

Cette interdiction a été plus au moins rapidement suivie par d'autres pays, elle a finalement abouti à une réglementation votée par l'OMI en 1999 puis 2001, et signée par vingt-cinq pays représentant 25 % de la flotte marchande mondiale :

- interdiction d'application sur les coques de bateaux, de peinture à base de TBT à partir du 1^{er} janvier 2003 ;
- interdiction de présence sur les coques de bateaux, de peinture à base de TBT à partir du 1^{er} janvier 2008.

Cette réglementation autorise, de plus, chaque pays à interdire l'entrée dans leurs eaux territoriales aux navires soupçonnés d'être encore porteurs de peintures à base de TBT.

3.3. Des biocides alternatifs au TBT

Depuis l'interdiction du TBT, on est revenu au cuivre, qui est aujourd'hui la principale substance active biocide employée. Cependant, les ions Cu^{2+} , peu solubles dans l'eau et non lipophiles, peuvent se lier à la matière organique ou les matières en suspension et s'accumuler dans les sédiments, ou avoir un effet synergique avec les « co-biocides » employés dans les peintures, ce qui induit un risque d'augmentation des concentrations dans les sédiments [24].

En dehors des oxydes de cuivre, les oxydes de zinc (Zn II), de fer et de titane et, pour les peintures colorées, le thiocyanate de cuivre, ont

été retenus en raison de leur bonne solubilité. De nombreux composés organométalliques autres que le TBT et ses dérivés ont aussi été employés comme biocides.

Comme l'efficacité du cuivre n'était pas suffisante pour empêcher la fixation de certaines algues vertes du genre *Enteromorpha*, une approche complémentaire, explorée par des industriels, a été de faire appel à plusieurs composés organiques de synthèse, généralement employés en agriculture (pesticides, herbicides...) en les incorporant comme co-biocides activateurs du cuivre.

En France, les résultats du projet européen ACE 1998-2002 (« *Assessment of Anti-fouling Agents in Coastal Environments* ») indiquent qu'en plus des dérivés du cuivre (oxydes et thiocyanates), qui représentent 75 % des biocides, les principales molécules employées sont le diuron, le zinc pyrithione, le chlorothalonil, le dichlofluanide et l'Irgarol. À titre d'exemple, Irgarol et diuron sont des herbicides inhibiteurs de la photosynthèse dont les caractéristiques les rendent peu recommandables pour l'environnement (hydrosolubles et peu biodégradables). De plus, l'Irgarol a une demi-vie de 100 à 200 jours et il est susceptible de s'accumuler dans les sédiments.

Les autres substances actives semblent avoir un meilleur profil environnemental comme le Seanine®, bactéricide à large spectre, algicide et fongicide avec une demi-vie de treize jours, ou les sels de

pyrithione peu hydrosolubles, rapidement photodégradés et peu accumulables dans les sédiments. Cependant, certains auteurs ont décrit des effets toxiques sur des organismes non ciblés [25].

Si ces biocides alternatifs présentent une dégradation plus rapide que celle des composés organométalliques dans l'environnement marin, il faut noter qu'en comparaison avec le TBT, peu d'études ont été réalisées sur leur toxicité. Quelques données existent sur la toxicité aiguë, mais très peu au niveau subléta¹ ou à long terme, non plus que sur les effets synergiques de co-biocides.

Depuis 1998, la « Directive Biocides » régleme la mise sur le marché des produits biocides pour vingt-trois types de produits (TP) d'usages revendiqués. Les TP 21 correspondent aux biocides à usage antisalissure. Les substances actives et les formulations mises sur le marché doivent répondre aux obligations d'efficacité pour chaque usage revendiqué tout en n'ayant d'impact néfaste ni sur les travailleurs, ni sur les utilisateurs, ni sur l'environnement ou les organismes non ciblés (**Encart « L'évaluation de l'efficacité et de l'écotoxicité des substances et revêtements antisalissures »**).

3.4. Les nouvelles pistes : des peintures « vivantes » ?

Face aux résultats insuffisants des revêtements développés jusqu'à présent, à leur poten-

tiel toxique les rendant peu acceptables pour l'environnement ainsi qu'aux obligations de la Directive Biocides, les recherches portant sur de nouveaux systèmes antisalissures se sont intensifiées et plusieurs stratégies peuvent être citées :

- l'élaboration de nouveaux matériaux biodégradables (polyesters naturels) [31] ;
- le développement de matrices nanostructurées : il s'agit d'obtenir une organisation macromoléculaire au sein des revêtements par la juxtaposition de zones hydrophiles et hydrophobes. Les matrices employées sont de type acrylique ou méthacrylique conférant un caractère autopolissant aux revêtements ;
- le développement de matrices « *core-shell* » (« cœur-écorce »), en phase aqueuse, le polymère constituant l'écorce étant de nature hydrophile et celui constituant le cœur de nature hydrophobe ;
- la recherche de composés biocides d'origine naturelle, qui est une approche particulièrement séduisante.

La variété des solutions trouvées par la nature a conduit tout naturellement à explorer le potentiel offert par les composés organiques issus d'organismes marins [16, 32]. C'est ainsi que l'on a identifié, parmi des produits extraits de 160 espèces marines (algues, éponges, bactéries, mollusques, échinodermes...), des composés ayant des potentialités d'inhibition de l'adhésion de salissures marines. C'est le cas des furanones halogénées,

1. Subléta¹ : état proche de la mort.

L'ÉVALUATION DE L'EFFICACITÉ ET DE L'ÉCOTOXICITÉ DES SUBSTANCES ET REVÊTEMENTS ANTISALISSURES

Évaluation de l'efficacité

Il n'existe pas pour le moment de protocole normalisé d'évaluation de l'efficacité d'une peinture obligatoire en Europe. Plusieurs procédures existent et sont pratiquées par la majorité des producteurs de peintures antisalissures. Peu de normes sont établies.

Parmi les démarches, différentes étapes peuvent être suivies :

- L'évaluation *in vitro* de l'efficacité des substances actives vis-à-vis de l'adhésion de bactéries marines pionnières de l'adhésion.
- L'évaluation *in vitro* de l'efficacité de formulations (coupons peints) sur l'adhésion de larves de balanes [26].
- L'évaluation *in vitro* de l'efficacité des formulations (coupons peints) sur l'installation de bactéries pionnières de l'adhésion ou encore de micro-algues.
- L'évaluation *in situ* de l'efficacité des formulations (coupons peints) exposés sur les radeaux immergés dans divers environnements [27].
- L'évaluation *in situ*, de surfaces peintes sur des coques de navires afin de prendre en compte les conditions d'expositions réalistes des peintures (vitesse, position sur la coque, périodes stationnaires et déplacements dans différentes zones géographiques).

Évaluation de l'écotoxicité

Quelle que soit la substance biocide considérée, l'évaluation des risques pour le milieu marin ne fait pas l'objet de protocoles ni de tests obligatoires, et découle le plus souvent de celle faite pour le milieu **dulçaquicole**, selon les propositions du TGD (*Technical Guidance Document*, 1998, 2003) [28] ; les substances et produits antisalissures n'y échappent pas. C'est la raison pour laquelle, suite à un premier projet européen (MAST HTAC : *High Antifouling Coating Technologies*, 1995-2001) portant sur la recherche de molécules aux propriétés anti salissures mais respectueuses de l'environnement, il a été proposé une batterie d'essais pour l'évaluation de la toxicité potentielle des substances actives et des formulations vis-à-vis du milieu marin [29]. En effet, la biodiversité du milieu marin est plus grande que celle du milieu aquatique dulçaquicole, et nombre d'espèces marines sont plus sensibles que leurs correspondantes en eau douce [30].

La première étape consiste en l'évaluation de la toxicité potentielle des substances actives vis-à-vis d'une batterie de bio-essais sur des espèces non ciblées. Ces espèces appartiennent à six différents niveaux **trophiques** : bactérie, **phytoplancton**, crustacé, mollusque, échinoderme et poisson. Ces niveaux sont ceux recommandés dès 2003 par l'adaptation du TGD pour le milieu marin qui préconise de prendre six niveaux trophiques marins contre quatre en eau douce

La seconde étape consiste à évaluer les effets des revêtements eux-mêmes, en testant des surfaces peintes ou leurs lixiviats sur les mêmes espèces. Ces deux étapes répondent exactement aux exigences de la Directive Biocides (1998) [2] pour les produits biocides à usage antisalissures (TP 21).

produites par une algue marine *Delisea pulchra*, et ayant un effet avéré sur l'adhésion de bactéries et d'un certain nombre de macro-organismes marins. Des peptides antibactériens ont également été mis en évidence chez les invertébrés (crevettes, bivalves...).

On a aussi découvert, pour des substances produites par le bryzoaire *Zoobotryon pellucidum*, des propriétés inhibitrices de l'adhésion de larves de balanes, pour ne citer que quelques exemples.

Les produits naturels extraits d'organismes marins

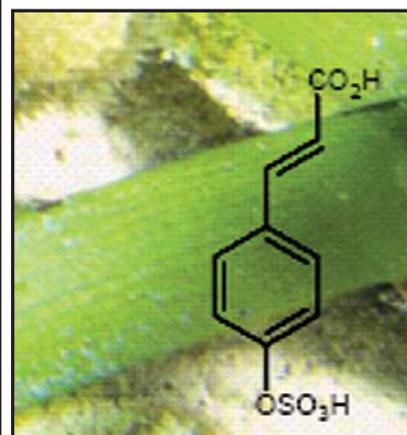


Figure 12

L'acide zostérique est extrait des zostères (*Zostera marina* et *Zostera noltii*). Ici, en laisse de mer sur le littoral du bassin d'Arcachon, Taussat (19 décembre 2004).

peuvent avoir des propriétés intéressantes, au-delà de l'anti-adhésion. L'acide zoostérique (acide phénolique sulfaté) extrait de graminées marines, les zostères (*Zostera noltii* et *Z. marina*), possèdent une activité antifongique avérée (Figure 12) [33]. Il faut encore citer la némertelline et ses analogues, isolés de vers marins (les némertes), qui possèdent une activité anticholinergique et pouvant empêcher la fixation des crustacés comme les balanes (Figure 13) [34].

Plusieurs brevets et études ont également porté ces dernières années sur l'utilisation d'enzymes dans les peintures antisalissures ou

encore directement d'incorporation de bactéries marines excréant des produits anti-adhésion [35], de véritable peintures « vivantes » !

Les perspectives sont encourageantes. Mais il faut savoir que les études préalables à la mise sur le marché de telles peintures, totalement novatrices, sont longues et souvent décevantes. Entre l'extraction en quantité suffisante du produit, les tests d'efficacité à partir des extraits, l'identification des composés actifs, les dépôts de brevets, les tests d'écotoxicologie, les synthèses à grande échelle... et la commercialisation, il se passe généralement un minimum d'une dizaine d'années.

Figure 13

Formule de la némertelline, substance anticholinergique (empêchant la fixation des crustacés), extraite de némertes (vers marins).



Conclusion

Depuis qu'il a inventé la navigation, l'homme a cherché des solutions pour protéger les coques des navires et les surfaces immergées des méfaits des salissures marines. Avec l'avancée des connaissances, les premières approches, pragmatiques, ont été remplacées par d'autres plus élaborées, plus efficaces mais pas toujours aussi soucieuses de leurs impacts. Depuis quelques décennies, les notions de protection de l'environnement ont conduit à l'abandon des revêtements contenant des biocides toxiques pour les espèces non ciblées (non responsables des biosalissures marines).

Après la mise en place de la réglementation, nationale puis internationale, limitant puis interdisant les peintures à base de TBT, les recherches se sont intensifiées afin de mettre au point des revêtements antisalissures qui soient à la fois efficaces et respectueux de l'environnement, mais aussi adaptés aux spécificités de chaque usage (taille des navires, durée et vitesse des déplacements, zone géographique de la navigation...). Le développement des matériaux biodégradables, des matrices nanostructurées ou « *core-shell* », ainsi que l'emploi de biocides d'origine naturelles (obtenus par extraction à partir du milieu naturel ou par synthèse) sont prometteurs.

L'évolution des connaissances des utilisateurs et la mise en place, au niveau européen, de la Directive Biocides, a conduit à la prise en compte de l'évaluation des risques des substances biocides pour l'environnement, en plus de ceux encourus par l'homme (travailleurs et utilisateurs). Ceci laisse présager une nouvelle ère pour l'environnement.

Cependant, il subsiste un risque ne faisant encore l'objet d'aucun règlement, national, européen ou international : celui de l'introduction d'espèces par le biais des biosalissures. La

« Convention internationale pour le contrôle et la gestion des eaux de ballast et sédiments des navires » proposée par l'OMI en février 2004 est un exemple à suivre. Il serait en effet souhaitable d'imposer des mesures préventives, comme la surveillance biologique des ports et des coques ou structures offshore diverses, le développement du nettoyage des coques avec récupération des déchets et la mise en place de mesures favorisant ce nettoyage avec récupération des eaux de carénage, comme cela commence à se faire dans quelques ports.

Bibliographie

- [1] Directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides.
- [2] Féron D., Compère C., Dupont I., Magot M. (2002). Biodétérioration des matériaux métalliques ou biocorrosion, Hermès Sciences, Paris, *Corrosion des métaux et alliages – Mécanismes et phénomènes*, chapitre 15 : 385-404.
- [3] Compère C., Delauney L. (2008). Systèmes antisalissures marines, (chapitre 18), *Biodétérioration des matériaux. Action des microorganismes, de l'échelle nanométrique à l'échelle macroscopique*. Editeurs : F. Fritz-Feugeas, A. Cornet, B. Tribollet Édition : Ellipses Collection Techno sup, 10 p : 229-238.
- [4] Bellan-Santini D. (1995b). Les salissures marines – un mode de dispersion des espèces. Les métiers de la mer et l'environnement 1 – *Impact de peintures antisalissures*, Colloque scientifique et technique, Mèze 17-19 mai, 3 p.
- [5] Sauriau P.G. (2005). Les espèces marines introduites dans le Pertuis charentais : bilan de plus d'un siècle d'observations. *Actes de colloque du III^e Congrès International des Sociétés Européennes de Malacologie*, La Rochelle 24-27 juin 2003, 85.
- [6] Fauvel P. (1923). Un nouveau serpulien d'eau saumâtre *Merceriella n. g., enigmata n. sp.*, *Bulletin de la société zoologique de France*, **47** : 424-439.
- [7] Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K. (2004). Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Progress in Organic Coatings*, **50** ; 75-104.
- [8] a) Anonyme. (1952). Marine fouling and its prevention. Contribution 580 Woods Hole Oceanographic Institution. *US Naval Institute, Annapolis, Maryland* ; 388 p ; b) Bellan-Santini D. (1995a). Généralités sur les mécanismes de fixation des organismes constituant les salissures marines. Les métiers de la mer et l'environnement 1 – *Impact de peintures antisalissures*, *Colloque scientifique et technique*, Mèze 17-19 mai 1995. 7 p.
- [9] Wahl M. (1989). Marine epibiobib. I. Fouling and antifouling ; some basic aspects, *Mar. Ecol. Prog., Ser.*, **58** ; 175-184.
- [10] Compère C., Bellon-Fontaine M.-N., Bertrand P., Costa D., Marcus P., Poleunis C., Rondot B., Walls M.G. (2001). Kinetic of conditioning layer formation on stainless steel immersed in seawater. *Biofouling*, **17** ; 129.
- [11] Faimali M., Garaventa F., Terlizzi A., Chiantore M., Cattaneo-Vietti R. (2004). The interplay of substrate nature and biofilm formation in regulating *Balanus amphitrite* Darwin, 1854 larval settlement, *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* **306** (1) ; 37-50.
- [12] Leroy C. (2006). Lutte contre les salissures marines : approche par procédés enzymatiques. Thèse de doctorat de l'Institut national des Sciences Appliquées de Toulouse de février 2006. 206 p.
- [13] Ramade F. (2002). Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement, seconde édition. Éd. Ediscience, Dunod, – Technique industrielle. 1075 p.
- [14] Rubio C. (2002). Conception des mécanismes d'adhésion des biofilms en milieu marin en vue de la conception de nouveaux moyens de prévention. Thèse de l'Université de Paris VI. 214 p.
- [15] Propeller, (2002). Marine Coatings, International, Issue 14, August 2002, 15 p.
- [16] Almeida E., Diamantino T.C., de Sousa O. (2007). Marine paints : The particular case of antifouling paints *Progress in Organic Coatings*, **59**(1) : 2-20.

- [17] Huang Y., Iweta M., Usami K., Ueda K. (1999). A Study on the Antifouling Technique Through Seawater Electrolysis on Structural Surface. *Proceedings of the Ninth International Offshore and Polar Engineering Conference*, **4**; 146-153.
- [18] His E., Robert R. (1980). Action d'un sel organométallique, l'acétate de tributyl-étain sur les œufs et les larves D de *Crassostrea gigas* (Thunberg). *Intern. Counc. Explor. Sea Comm. Meet.* (Mariculture Comm.), F, 27, 1-10.
- [19] a) His E., Robert R. (1987). Comparative effects of two antifouling paints on the oyster *Crassostrea gigas*. *Mar. Biol.*, **95**; 83-86; b) His E., Robert R. (1983). Développement des véligères de *Crassostrea gigas* dans le bassin d'Arcachon études sur les mortalités larvaires. *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **47 (1 et 2)**: 63-88; c) His E., Beiras R., Quiniou F., Parr A.C.S., Smith M.J., Cowling M.J., Hodgkiess T. (1996). The non-toxic effects of a novel antifouling material on oyster culture. *Wat. Res.*, **30 (11)**: 2822-2825.
- [20] Smith B.S. (1971). Sexuality of the American mud snail, *Nassarius obsoletus* (Say), *Proceedings of the Malacological Society of London*, **39**; 377-378.
- [21] a) Bryan G.W., Gibbs P.E., Hummerstone L.G., Burt G.R. (1986). The decline of the gasteropod *Nucella lapillus* around south-west England; Evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *Journal of the Marine Biological Association*, UK, **66**; 611-640; b) Gibbs P.E., Bryan G.W., Pascoe P.L., Burt G.R. (1987). The use of dog-whelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin, TBT contamination. *J. Mar. Biol. Assoc. UK*, **67**; 507-523.
- [22] Alzieu C., 2001, Le bassin d'Arcachon et le tributylétain : conchyliculture, et peintures antisalissures, *Océanis*, 27 (2), 239-255.
- [23] a) Akxias V., Vella A.J., Agius D., Bonnici P., Cassar G., Casson R., Micallef D., Mintoff B., Sammut M. (2000). Evaluation of environmental levels and biological impact of TBT in Malta (central Mediterranean). *Sci. Total Environ.*, **258 (1-2)**: 89-97; b) Dimitriou P., Castritsi-Catharios J., Miliou H. (2003). Acute toxicity effects of tributylchlorine on gilthead seabream, *Sparus aurata* L., embryos. *Ecotox. Environ. Safe.*, **54**: 30-35; c) Fent K. (2003). Ecotoxicological problems associated with contaminated sites. *Toxicology letters*, *Proceedings of EUROTOX 2002, The XL European Congress of Toxicology* (11 april 2003). 140-141, 353-365.
- [24] Voulvoulis N., Scrimshaw M.D., Lester J.N. (1999a). Alternative antifouling biocides. *Organometall. Chem.*, **13**: 135-143.
- [25] a) Kobayashi N., Okamura H. (2002). Effects of new antifouling compounds on the development of sea urchin. *Mar. Poll. Bull.*, **44 (8)**: 439-449; b) Larsen D.K., Wagner L., Gustavson K., Forbes V.E., Lund T. (2003). Long-term effect of Sea-Nine on natural coastal phytoplankton communities assessed by pollutioninduced community tolerance. *Aquatic Toxicology*, **62**; 35-44; c) Bellas J., Granmo A., Beiras R. (2005). Embryotoxicity of the antifouling biocide zinc pyrithion to sea urchin (*Paracentrotus lividus*) and mussel (*Mytilus edulis*). *Marine Pollution Bulletin*, **50 (11)**; 1382-1385.
- [26] Waterman B.T., Dachne B., Sierves S., Dannenberg R., Overbeke J.C., Klijnstra J.W. and Heemken O. (2005). Bioassays and selected chemical analysis of biocide-free antifouling coatings. *Chem.*, **60**: 1530-1541.
- [27] Krishnan S., Wang N., Ober C.K., Finlay J., Callow M.E., Callow J.A., Hexemer A., Sohn K.E., Kramer E.J., Fischer D.A. (2006). Comparison of the fouling release properties of hydrophobic fluorinated and hydrophilic PEGylated block copolymer surfaces: Attachment strength of the diatom *Navicula* and the green algae *Ulva*. *Biomacromolecules*, **7**: 1449.
- [28] a) TGD, 1998, Technical Guidance Document in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission regulation (EC) N° 1488/94; b) TGD, 2003, 2nd edition of the Technical Guidance Document (TGD) on Risk Assessment of chemical substances following European Regulations and Directives, European chemicals bureau (ECB) JRC-Ispra (VA), Italy, April 2003.
- [29] Lemoine. L., Quiniou. F. (1995). Les méthodes d'essais des peintures antisalissures. Journées de Mèze sur les peintures antissalissures. Mèze. Actes du colloque scientifique et technique, Mèze 17-19 mai 1995, 9 p.
- [30] Arzul G., Quiniou F., Carrié C. (2005). *In vitro* test-based comparison of pesticide-induced sensitivity in marine and freshwater phytoplankton. *Toxicology mechanisms and methods*, **16**: 431-437.
- [31] Fay F., Linossier I., Langlois V., Vallée-Rehel K. (2007). Biodegradable poly(ester-anhydride) for new antifouling coating. *Biomacromolécules*, **8**; 1751-1758.
- [32] Whelan A., Regan F. (2006). Antifouling strategies for marine and riverine sensors. *J. Environ. Monit.*, **8**: 880-886.
- [33] Rezzonico B., Grignon-Dubois M. (2006). Dosage de l'acide Zostérique dans les échouages de *Zostera noltii*. *Colloque de l'UOF*, Nantes octobre 2006 (poster).
- [34] a) Bouillon A., Voisin A.S., Robic A., Lancelot J.C., Collet V., Rault S. (2003). An efficient Two-Step Total synthesis of the quaterpyridine Nemertelline. *J. Org. Chem.*, **68**: 10178-10180; b) Robic A., Bouillon A., Célant M., Lancelot J.C., Rault S. (2005). Synthèse de nouveaux antifouling sur le modèle de la némertelline 1^{ère} journées thématiques du Réseau National Biofilm, RNB Lorient 27-28 octobre 2005. Ouvrage des résumés. (poster).
- [35] Holmstrom C., Steinberg P., Christov V., Christie G., Khelleberg S., (2000). Bacteria immobilised in gels: improved methodologies for antifouling and biocontrol applications. *Biofouling*, **15**, 109-117.

Crédits photographiques

- Fig. 2 : Ifremer/L. Delauney.
- Fig. 3 : Plancton Andino Ltda, Chile – A. Clément.
- Fig. 4 : Ifremer/F. Quiniou.
- Fig. 5 : (a) F. Lamio ; (b) Amassing Efforts against Alien Invasive Species in Europe. Shirley S. M., Kark S., PLoS Biology Vol. 4/8/2006, e279. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pbio.0040279>
- Fig. 6 : Ifremer.
- Fig. 8 : Photo extraite de Ar Vag (1979).
- Fig. 9 et 10 : Ifremer/E. His.
- Fig. 12 : M. Grignon-Dubois.
- Fig. 13 : A. Bouillon.