

Progetto - Projet

GEREMIA - Gestione dei reflui per il miglioramento delle acque portuali



ATTIVITA' T2.2: Definizione e applicazione dei piani di monitoraggio dei bacini

ACTIVITÉ T2.2: Définition et mise en œuvre des plans de surveillance des bassins

PRODOTTO T2.2.4 : Rapporto sulla tossicità chimica dovuta al rilascio di rame da parte delle vernici navali

PRODUIT T2.2.4: Rapport sur la toxicité chimique due aux rejets de cuivre des peintures de navires

Partner responsabile - Partner responsable: Université de Toulon

Nome del prodotto	Redatto da:	Verificato da:	Validato da:
T2.2.4. Rapporto sulla tossicità chimica dovuta al rilascio di rame da parte delle vernici navali	Véronique Lenoble (UTLN)	Laura Cutroneo (UNIGE)	Giovanni Besio, Marco Capello (UNIGE)

Descrizione del Prodotto: Sono state eseguite specifiche misure di tossicità chimica dovuta al possibile rilascio di rame da parte di vernici navali.

Description du livrable: Des mesures spécifiques de toxicité chimique ont été effectuées en raison du possible dégagement de cuivre des peintures de navires.

Sintesi

Diverse vernici antivegetative sono state testate nel tempo per monitorare il rilascio di rame e zinco dalla formulazione. I risultati mostrano che il metodo di rilascio (natura della vernice) ma anche la composizione iniziale della vernice hanno un'influenza sui tassi di rilascio dei composti tossici misurati.

Synthèse

Plusieurs peintures antifouling ont été testées au cours du temps de façon à suivre le relargage du cuivre et du zinc contenus dans la formulation. Les résultats montrent que le mode de relargage (nature de la peinture) mais également la composition initiale de la peinture ont une influence sur les taux de relargage des composés toxiques mesurés.

Index

1. Introduction	1
2. Peintures existantes	2
3. Prélèvements	5
4. Peintures utilisées	7
5. Dispositif expérimental	8
6. Méthodes analytiques	10
7. Cinétique de relargage du cuivre	11
8. Cinétique de relargage du zinc	15
9. Conclusion	17

Indice

1. Introduzione	19
2. Vernici esistenti	20
3. Campioni	23
4. Vernici utilizzate	24
5. Dispositivo sperimentale	26
6. Metodi analitici	27
7. Cinetica di rilascio del rame	28
8. Cinetica di rilascio dello zinco	32
9. Conclusione	34
Bibliographie / Bibliografia	35

1. Introduction

Le phénomène de biofouling, aussi appelé biosalissures, est généralement défini comme étant le processus de colonisation d'une surface solide par des organismes vivants (**Wahl, 1989**), (**Yebra et al., 2004**). Les conséquences du biofouling sont multiples. Premièrement, l'accumulation d'organismes augmente la force de friction entre la coque des navires et l'eau de mer, ce qui entraîne une surconsommation en carburant et des impacts aussi bien économiques qu'environnementaux par l'émission accrue de gaz à effet de serre (**Schultz, 2007**). Le risque de corrosion des alliages métalliques est également accru lorsque la coque des navires est fortement colonisée par les organismes marins (**Féron et al., 2002**). De plus, la dispersion des biosalissures peut avoir des effets considérables sur l'environnement. En effet, en voyageant sur les coques des navires, certaines espèces peuvent être introduites et proliférer dans de nouveaux écosystèmes, modifiant ainsi la biodiversité locale (**Compère & Quiniou, 2009**). Ce fut le cas avec l'arrivée de la crépidule en Normandie après le débarquement de 1945 ou de la moule zébrée introduite en 1986 en Amérique du nord, qui ont supplanté certaines espèces de mollusques locales du fait de leur grande adaptabilité.

Les premières peintures antifouling, basées sur la dispersion d'oxydes de cuivre, de mercure ou d'arsenic contenus dans un liant à base d'huile de lin, de gomme ou de résine, sont apparues au milieu du 19^e siècle. De nouveaux revêtements appelés « primers », appliqués avant la peinture, furent créés afin de protéger les coques de la corrosion (**Almeida et al., 2007**). Après le premier dépôt de brevet de peinture organométallique en 1950, les revêtements à base de tributylétain (TBT) furent les plus utilisés, grâce à sa grande efficacité et sa versatilité (**Almeida et al., 2007**). Cependant, les peintures à base de TBT se montrèrent extrêmement toxiques. En 1981, l'IFREMER a démontré que les organoétains perturbaient la calcification des huîtres (**Alzieu et al., 1980**). D'autres études ont depuis révélé que le TBT agissait comme perturbateur

endocrinien sur les gastéropodes et mollusques (**Bryan et al., 1986**). Suite à ces découvertes, l'application du trybutylétain fut finalement interdite en 2003 par 25 pays, puis la circulation de navire utilisant du TBT comme biocide fut interdite en 2008 par l'Organisation Maritime Internationale. (**Compère & Quiniou, 2009**). Aujourd'hui, le cuivre est de majoritairement utilisé comme biocide dans les peintures antifouling, le plus souvent sous forme de thiocyanate de cuivre ou d'oxyde et hydroxyde de cuivre (**Figure 1**). Des co-biocides peuvent être ajoutés pour compenser la résistance de certaines espèces au cuivre, le plus souvent du zinc (**Almeida et al., 2007**) (**Boxall et al., 2000**).

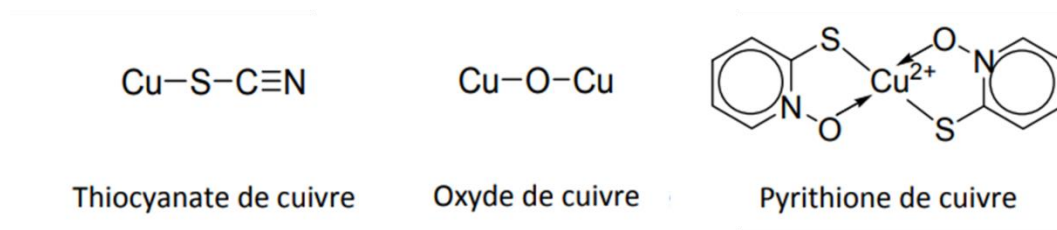


Figure 1 : Les formes de cuivre les plus communes dans les peintures antifouling. Ces formes sont également valables pour le zinc (**Jellali, 2008**).

Dans ce contexte, le but de cette étude a été de quantifier la quantité de cuivre relarguée par trois peintures antifouling différentes.

2. Peintures existantes

Les peintures à matrice dure (**Figure 2.A**) se caractérisent par une matrice polymère insoluble qui ne s'érode pas dans l'eau de mer, contenant un biocide et des pigments solubles (**Yebra et al., 2004**). Le pigment se dissout peu à peu au contact de l'eau de mer et crée des pores qui permettent au biocide de diffuser jusqu'à la surface de la peinture (**Yebra et al., 2004**), (**Almeida et al., 2007**). Au bout d'un certain temps, l'ion

biocide doit diffuser à travers une couche d'une épaisseur trop grande pour pouvoir maintenir un taux de relargage suffisant afin assumer son rôle d'antifouling. Même si ces peintures sont résistantes aux craquelures et à la photo-oxydation lorsqu'elles sont exposées à l'air libre, leurs durées de vie extrêmement courtes est responsable de la diminution de leur utilisation (**Yebra et al., 2004**).

Les peintures à matrice soluble (**Figure 2.B**) ont été développées pour compenser la perte d'efficacité des peintures à matrice dure. Elles sont constituées d'un liant résineux incorporant des pigments toxiques. Le principe de base est le même que pour les peintures à matrice dure, à savoir la libération du biocide par les pores créés par l'eau de mer, à l'exception que la matrice se dissout progressivement dans l'eau de mer pour diminuer l'épaisseur de la couche de diffusion (**Almeida et al., 2007; Yebra et al., 2004**). Cela a pour effet de prolonger l'action biocide, mais entraîne plusieurs désavantages. Tout d'abord, il faut que le navire soit en mouvement pour dissoudre efficacement la matrice. A l'arrêt, le pouvoir antifouling est donc moins grand (**Almeida et al., 2007**). De plus, la résine ne peut pas empêcher l'eau de mer de pénétrer à l'intérieur de la matrice, ce qui peut former des bouchons de sels et ainsi bloquer les pores permettant la diffusion du biocide (**Almeida et al., 2007**). Par ailleurs, l'érosion constante de la peinture fait qu'elle doit être réappliquée tous les 12 à 18 mois au maximum. Enfin, ces peintures sont sensibles à la photo-oxydation lorsqu'elles sont hors de l'eau (lors de la maintenance du navire par exemple) (**Yebra et al., 2004**).

Les peintures à matrice autopolissantes, les plus récentes (**Figure 2.C**), sont constituées d'un liant polymère insoluble dans l'eau et d'un pigment toxique (**Almeida et al., 2007**). Le pigment se retrouve séparé de la matrice polymère suite à un mécanisme d'hydrolyse lente entraînant la dissolution des deux agents. Le biocide va ainsi être libéré petit à petit, le polymère de surface va s'éroder, et une nouvelle couche active va

alors émerger. Ce mode d'action augmente grandement la durée de vie de la peinture et permet un relargage constant du biocide (**Compère & Quiniou, 2009**).

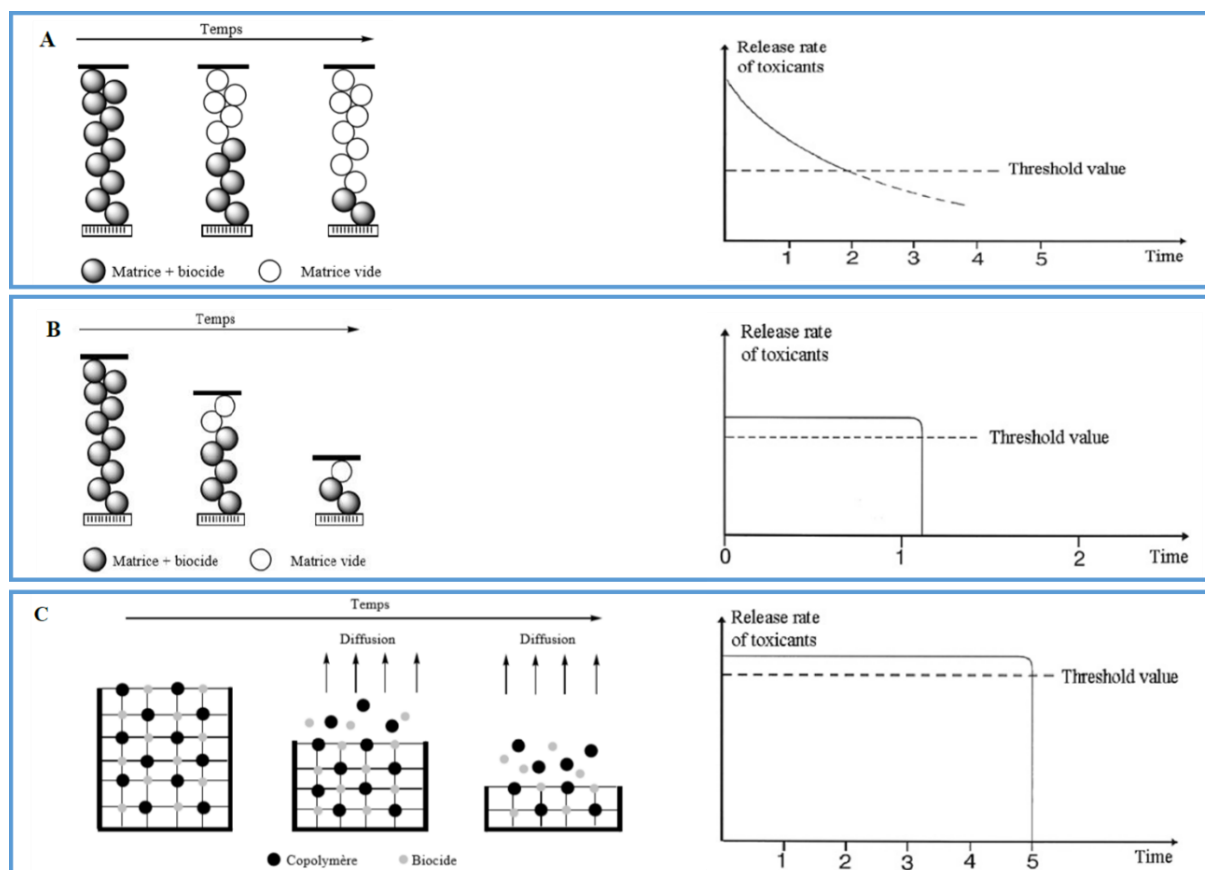


Figure 2 : Les trois principaux types de peintures antifouling utilisées depuis le milieu du 20^e siècle ainsi que leur taux de relargage des biocides en fonction du temps. A. Matrice dure ; B. Matrice soluble ; C. Matrice autopolissante. (**Jellali, 2008**), (**Almeida et al., 2007**)

Malgré leur mode d'action différent, ces peintures utilisent en majorité le cuivre comme biocide, qui fait partie des éléments traces métalliques (ETM). Les ETM sont des métaux ou métalloïdes présents dans le milieu marin à des concentrations très faibles et sous différentes formes chimiques (**Lead and Wilkinson, 2006**). Certains de ces éléments sont essentiels à la vie, dont le cuivre, mais peuvent se révéler toxiques selon leur concentration et leur forme chimique (**Sunda and Huntsman, 1988**). En effet, pendant longtemps, la toxicité d'un métal a été liée uniquement à la concentration de l'ion libre

considéré, que l'on pensait être la seule espèce réactive à la membrane des cellules (modèle de l'ion libre en solution) (**Papp, 2011**). Cependant, certains complexes métalliques se sont révélés capables d'engendrer eux aussi une réponse biologique (**Papp, 2011**). Ces complexes peuvent être formés par l'intermédiaire de ligands présents dans l'environnement et parfois de ligands appartenant à un organisme vivant (modèle du ligand biotique) (**Papp, 2011**). A l'inverse, d'autres complexes présents dans l'environnement tendent à diminuer la toxicité des ETM (**Lorenzo et al., 2002**). Contrairement à d'autres polluants comme les hydrocarbures, les ETM ne sont pas biodégradables et s'accumulent dans les sédiments, ce qui peut poser des problèmes de toxicité lors de leur remise en suspension (**Papp, 2011**). Certains métaux comme le mercure peuvent même être bioaccumulés voire biomagnifiés et impacter toute la chaîne trophique, allant jusqu'à poser des problèmes de santé humaine (**Miramand et al., 2006**). Pour toutes ces raisons, il est important d'étudier le comportement des métaux en milieu marin, en particulier leur spéciation. Le cuivre et le zinc étant les biocides principaux des peintures antifouling, cette étude s'est penchée plus précisément sur ces éléments.

3. Prélèvements

Afin d'étudier le relargage en Cu et en Zn par les peintures antifouling, des plaques en polycarbonate recouvertes de peinture antifouling ont été immergées dans de l'eau de mer dans des mésocosmes. Plusieurs prélèvements ont été effectués dans la Rade de Toulon, située au nord-ouest de la Méditerranée. Elle est divisée en deux parties séparées par une digue. La petite Rade à l'ouest de la digue est anthropisée et le renouvellement des eaux est faible (**Dufresne et al., 2014**). Du fait des activités humaines dans cette zone (port civil et militaire), les rejets en métaux sont importants et ces derniers s'accumulent à la fois dans les eaux de surface et les sédiments (**Tessier**

et al., 2011). La grande Rade, à l'est de la digue, est semi fermée et ses eaux sont renouvelées par échange constant avec la Méditerranée (**Rossi, 2008**). Cependant, elle subit aussi des apports en ETM venant de la petite rade, qui peuvent augmenter en période de mistral (**Dufresne et al., 2014**).

Les prélèvements d'eau de mer (un par peinture) ont été effectués dans la grande rade (**Figure 3**) à l'aide d'une pompe en téflon à poussée d'azote Asti dont les tuyaux en téflon ont préalablement été rincés trois fois à l'eau milli-Q, une fois avec HNO₃ 10% (Merck, pro-analysis) puis trois fois à l'eau Milli-Q. Ce protocole de rinçage a également été utilisé pour tout le matériel utilisé dans cette étude. Pour chaque prélèvement, les teneurs initiales en Cu, Zn, et COD ainsi que l'abondance du phytoplancton et des procaryotes hétérotrophes ont été mesurées. L'eau de mer a été utilisée telle quelle dans les expériences, immédiatement après prélèvement.

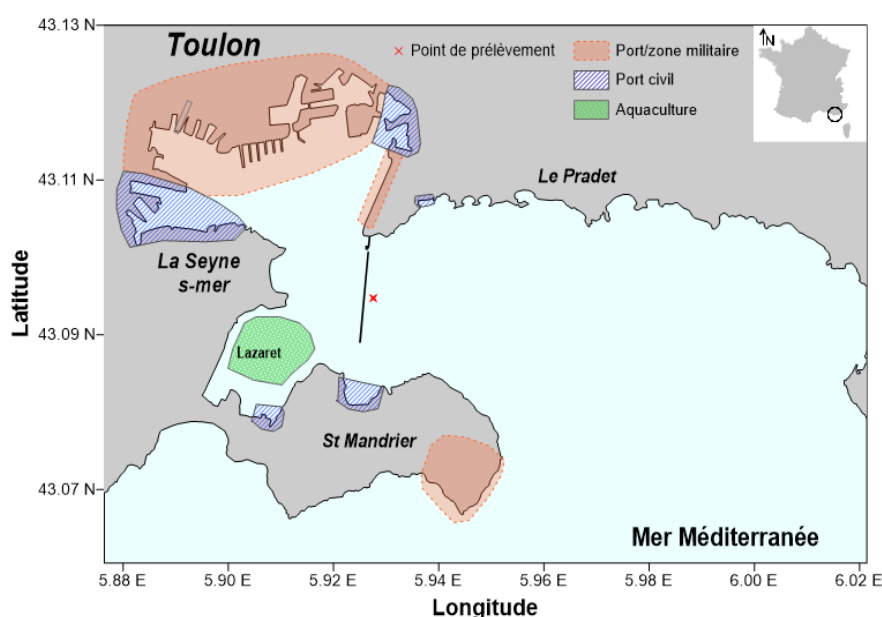


Figure 3 : Carte de la rade de Toulon, ainsi que ses principales zones d'activité. La croix rouge représente le point de prélèvement choisi pour les expérimentations en mésocosme.

4. Peintures utilisées

Trois peintures antifouling de la marque Hempel™ ont été utilisées : une peinture à matrice autopolissante (AP), une peinture à matrice dure (MD) et une peinture à matrice soluble (MS). Les formulations des trois peintures sont récapitulées dans le **Tableau 1**.

L'intérêt d'utiliser ces trois peintures est de comparer les effets du mode de relargage et de la formulation sur les concentrations en métaux. Du fait du mode opératoire relativement court par rapport à la durée de vie des peintures, on peut convenir que les peintures AP et MS ont des modes de relargage semblables (**Figure 2**) mais une formulation différente en terme de composés biocides, ainsi qu'en terme de concentrations en cuivre, environ deux fois plus élevée pour la peinture MS si on considère le milieu des intervalles de concentration (**Tableau 1**). Ces deux peintures vont permettre de comparer l'effet de la formulation. A l'inverse, les peintures AP et MD possèdent un mode de relargage différent (**Figure 2**) et seront considérées comme ayant des concentrations en thiocyanate de cuivre équivalentes (**Tableau 1**) ce qui va permettre de comparer les effets du mode de relargage uniquement.

Plusieurs plaques de polycarbonate ont été découpées puis lavées dans un bain d'acide nitrique 10% (Merck, pro-analysis) avant d'être peintes. Pour pouvoir limiter le biais inhérent à l'application de la peinture, celles-ci ont été appliquées sur une surface identique (6.30 cm²) à l'aide d'un aérographe Tamiya. Une dilution d'environ 85/15 peinture/diluant en volume a été nécessaire pour assurer la bonne pulvérisation des produits. Six plaques par peintures ont été peintes puis séchées pendant 24h sous hotte aspirante.

Tableau 1 : Récapitulatif des composés contenus dans les peintures HempelTM utilisées lors des expérimentations de la présente étude. Données obtenues sur les fiches fournisseur.

	Thiocyanate de cuivre (%)	Oxyde de cuivre (%)	Oxyde de zinc (%)	Pyrrhione de zinc (%)
Peinture AP	10 à 25		5 à 10	1 à 3
Peinture MD	10 à 25		5 à 10	1 à 3
Peinture MS		25 à 50	10 à 25	

5. Dispositif expérimental

Pour chaque peinture, les plaques ont été placées dans trois mésocosmes (triplicats analytiques) en HDPE (High Density PolyEthylène) contenant 20L d'eau de mer fraîchement prélevée, et également dans trois mésocosmes enrichis avec une teneur de 20mg.L⁻¹ en acides humiques (humic acid sodium salt®, ref H16752-100G, Aldrich®), sous agitation douce (**Figure 4**). Le choix s'est porté sur les acides humiques car ils sont un constituant des substances humiques. Les substances humiques sont des résidus de matière organiques capable de résister à la dégradation de la matière végétale et sont capables de contrôler la biodisponibilité de certains métaux (Ondrasek et al., 2018). Six mésocosmes de contrôle de 1L (HDPE) ont également été préparés et étudiés pendant la même durée de temps, mais sans plaque de peinture afin de suivre le devenir des micro-organismes.

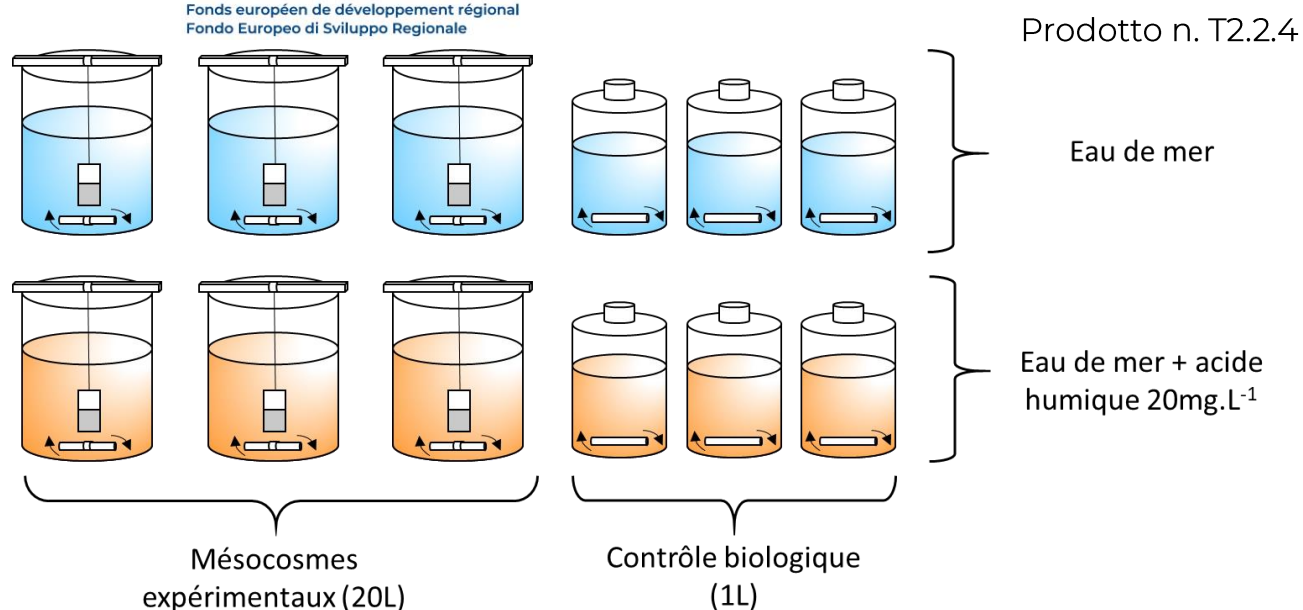


Figure 4 : Dispositif expérimental utilisé pour chaque peinture étudiée

Des prélèvements ont ensuite été réalisés à différentes cinétiques (**Figure 5**). Il a été choisi de prélever à quelques cinétiques courtes (1h, 3h, 7h et 24h) puis à des cinétiques plus longues (48h, 1 semaine (168h), 2 semaines (336h)) dans le but d'observer le relargage de biocide par les peintures sur une durée temporelle longue. De plus, pour chaque peinture, un mésocosme contenant une plaque peinte et de l'eau de mer non dopée en matière organique a été conservé pour effectuer des prélèvements toutes les semaines pendant 12 semaines.

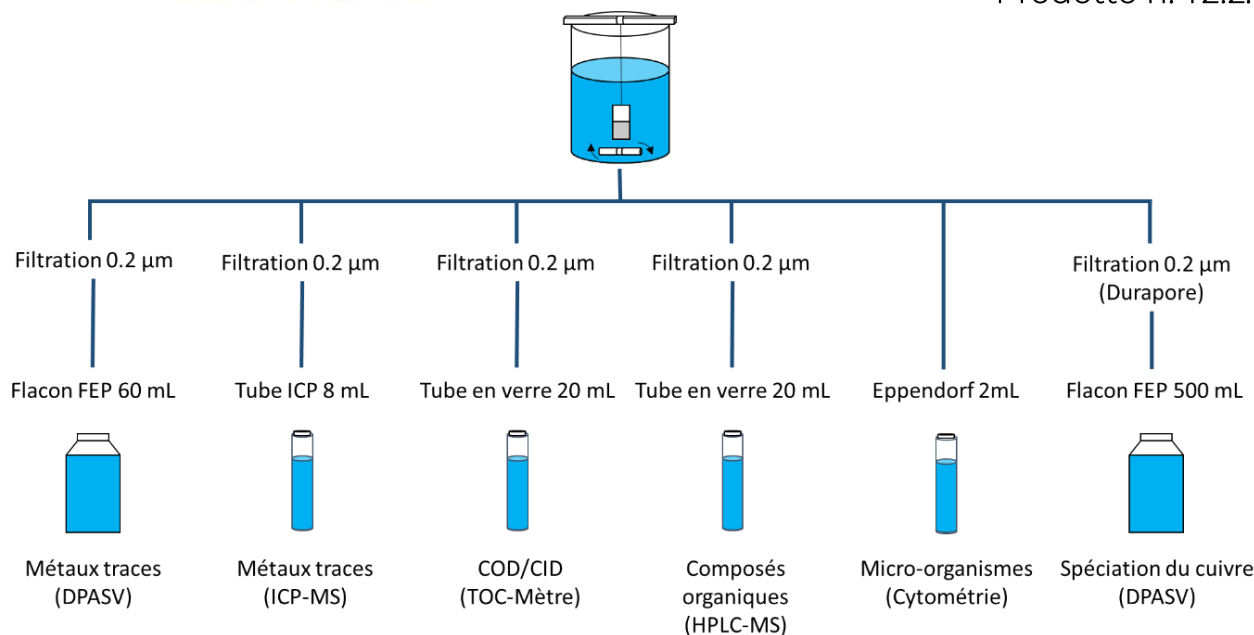


Figure 5 : Récapitulatif des différents échantillonnages effectués pour chaque mésocosme de 20L et pour chaque peinture étudiée.

6. Méthodes analytiques

Voltammétrie

Les concentrations en métaux dissous ont été mesurées par DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry) sur un appareillage Metrohm-EcoChemie constitué d'un potentiostat µAutolab relié à un système Metrohm VA 663 et une interface IME 663. Le tout est relié à une cellule en verre à trois électrodes : une électrode de travail à goutte de mercure, une électrode de référence Ag/AgCl/KCl saturée et une contre électrode en platine (**Omanović and Branica, 2003**). Les résultats ont été traités à l'aide du logiciel VoltAA (Daromasoft, Dario Omanović).

La concentration en cuivre dissout a été obtenue par la méthode des ajouts dosés en acidifiant et en irradiant préalablement les échantillons par UV pendant 24h afin de minéraliser la matière organique et de détruire tous les complexes, puis par balayage des potentiels de -0.75V à 0.05V. La concentration en zinc a ensuite été mesurée par

ajout dosés en balayant les potentiels de -1.15V à -0.75V après ajout d'acétate de sodium, (Merck KGaA, suprapur).

Analyse du carbone organique dissout

Le carbone organique dissout a été analysé en utilisant un analyseur TOC-Vsch Shimadzu couplé à un module SSM-5000A à partir des échantillons filtrés. Le carbone inorganique est éliminé par ajout d' H_3PO_4 (Analytical Reagent Grade, 85%), puis l'échantillon passe dans une colonne d'oxydation catalytique (Al_2O_3 imprégné de platine) à 900°C sous flux d' O_2 où il est transformé en CO_2 (**Sugimura and Suzuki, 1988**). Ce CO_2 est ensuite analysé par un détecteur IR (**Oursel et al., 2014**). L'appareil a été calibré à l'aide d'une solution de glucose (Analytical Reagent Grade) (**Oursel et al., 2014**).

7. Cinétique de relargage du cuivre

Les concentrations en cuivre dissout (**Figure 6**) augmentent au cours du temps quel que soit la peinture (AP, MD, MS) ou le milieu contenu dans les mésocosmes. Les concentrations maximales relarguées sont de l'ordre de 2000 nM dans l'eau de mer et de 600 nM dans l'eau de mer enrichie en acides humiques. Les mésocosmes étant protégés des poussières atmosphériques, il est possible d'assimiler cette augmentation uniquement au relargage de cuivre par les peintures antifouling.

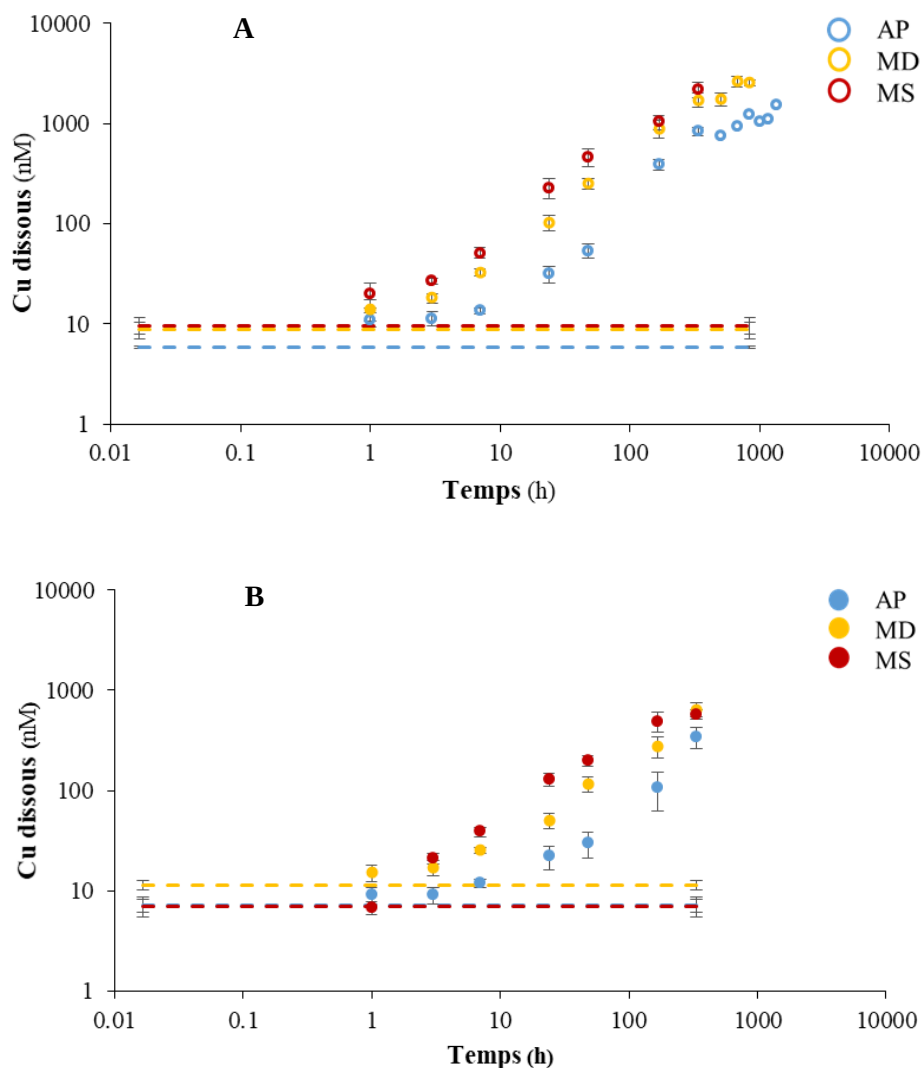


Figure 6 : concentrations en cuivre dissout au cours du temps dans les mésocosmes d'eau de mer (6.A) enrichie en acides humiques (6.B). Les traits pointillés représentent les concentrations en cuivre dissout avant l'ajout des plaques de peinture. En bleu : peinture autopolissante. En jaune : peinture à matrice dure. En rouge : peinture à matrice soluble.

Dans l'eau de mer (**Figure 6.A**), la peinture autopolissante (AP) relargue moins de cuivre que les peintures à matrice dure (MD) et soluble (MS). En effet au bout de deux semaines, le facteur d'enrichissement (**Equation 1**) en cuivre dans l'eau de mer est de 150 pour AP contre 200 et 230 pour MS et MD.

$$(1) \quad F_i = \frac{[M]_i}{[M]_0}$$

Avec :

- F_i le facteur d'enrichissement au temps i .
- $[M]_i$ et $[M]_0$ les concentrations en métal au temps i et dans l'eau de mer initiale.

Cette tendance a déjà été observée dans des expériences de relargage préliminaires (**Pagès, 2018**). Les peintures ayant une formulation proche (même forme de cuivre et même quantité, **Tableau 1**), à savoir AP et MD, ont un facteur d'enrichissement différent, ce qui suggère une influence du mode de fonctionnement sur le relargage de cuivre. Les peintures ayant un mode de relargage similaire (AP et MS) mais des formulations différentes en terme de composés et de quantité ont également des facteurs d'enrichissement différents. Ceci laisse à penser que la formulation a également une influence. Cependant, il a été considéré une concentration dans la peinture deux fois plus importante pour MS que pour AP alors que le rapport entre leurs facteurs d'enrichissement n'est que de 1.33. Ainsi, soit (1) l'hypothèse d'un mode d'action similaire sur une courte durée est erronée, soit (2) le rapport des concentrations réelles dans les peintures n'est pas de 2. Afin de discriminer cette dernière hypothèse, trois plaques supplémentaires par peinture ont été peintes de la même façon que celles ayant servi aux expérimentations de cette étude. La peinture sera ensuite grattée et minéralisée pour analyse des métaux totaux.

Dans l'eau de mer enrichie en acides humiques (Figure 6.B), les concentrations en cuivre suivent les mêmes tendances que dans l'eau de mer, mais avec une amplitude moins importante (600 nM au maximum de concentration contre 2000 nM dans l'eau de mer). Les facteurs d'enrichissement à deux semaines sont de 50 pour AP, 60 pour MD et 80 pour MS (contre respectivement 150, 200 et 230 sans acides humiques). Les

concentrations en carbone organique dissout (COD) (Figure 7) peuvent nous renseigner sur ce phénomène. Dans les mésocosmes d'eau de mer, celles-ci restent stables (Figure 7.A) du début de l'expérimentation jusqu'à 2 semaines (336h). A partir de 2 semaines, la concentration augmente légèrement dans les mésocosmes contenant AP et MD et cette tendance est également observable pour les prélèvements après 2 semaines.

Dans l'eau de mer enrichie en acides humiques (**Figure 7.B**), les concentrations en COD varient entre 2 et 4 mg_C.L⁻¹ (contre environ 1 mg_C.L⁻¹ dans l'eau de mer). La concentration en acides humiques totaux ajoutés en début d'expérience étant de 20 mg.L⁻¹, cela suggère que seule une petite fraction est restée sous forme dissoute et que le reste est passé en phase particulaire. Cette hypothèse est appuyée par l'apparition de précipités sur les parois des mésocosmes concernés et les plaques de peintures. L'analyse du COP aurait pu confirmer ou infirmer cette hypothèse. Cependant, au vu de la grande différence entre la teneur en acides humiques ajoutée et la concentration en COD, il a été assumé pour la suite des discussions que la majorité du carbone organique se trouve sous forme particulaire dans les mésocosmes enrichis en acides humiques. Après recherches dans la littérature, deux hypothèses sont envisageables, soit (1) le cuivre ayant une affinité avec la matière organique (**Papp, 2011**), une partie du cuivre a formé des complexes avec les acides humiques qui ont précipités, empêchant la détection de ce cuivre dans nos analyses qui ne concernaient que la phase dissoute. Cette hypothèse est selon nous la plus vraisemblable et mérite d'être approfondie par la suite. (2) La forte abondance de matière organique a formé un film sur les plaques de peintures, empêchant le relargage d'une partie du cuivre. Cette hypothèse a déjà été émise dans la littérature (**Ytreberg et al., 2010**).

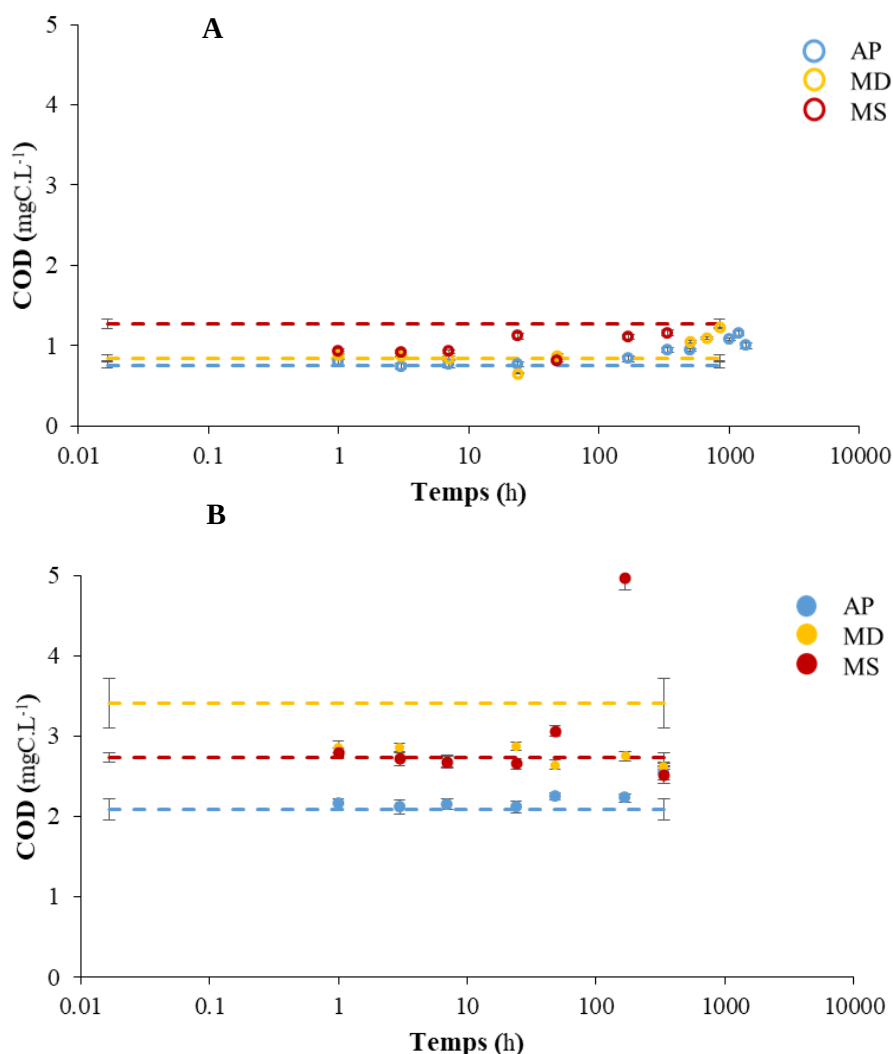


Figure 7: concentrations en carbone organique dissout au cours du temps dans les mésocosmes d'eau de mer (7.A) enrichie en acides humiques (7.B). Les traits pointillés représentent les concentrations en carbone organique dissout avant l'ajout des plaques de peinture. En bleu : peinture autopolissante. En jaune : peinture à matrice dure. En rouge : peinture à matrice soluble.

8. Cinétique de relargage du zinc

Tout comme le cuivre, les concentrations en zinc dissout (**Figure 8**) augmentent au cours du temps quel que soit la peinture (AP, MD, MS) ou le milieu contenu dans les

mésocosmes , avec des concentrations maximum de l'ordre 2000 nM dans l'eau de mer et 1900 nM dans l'eau de mer enrichie en acides humiques.

Dans l'eau de mer (**Figure 8.A**), les valeurs de concentration en zinc dissout pour la peinture AP sont anormalement élevées à une semaine (168h) et deux semaines (336h). Cela peut s'expliquer par une contamination en zinc, les expériences n'étant pas réalisées en salle blanche. Les comparaisons entre les peintures se feront donc à 48h au lieu de deux semaines. A 48h, les facteurs d'enrichissement en zinc sont de 17 ± 3 pour AP, 26 ± 6 pour MD et 15 ± 3 pour MS. Ces facteurs n'étant pas significativement différents, il n'est pas possible de conclure sur l'influence du mode de relargage et de la composition de la peinture sur les concentrations en zinc.

Dans l'eau de mer enrichie en acides humiques (**Figure 8.B**), la plaque de peinture AP a relargué moins de zinc (facteur d'enrichissement de 7 contre 17). Le relargage des peintures MD et MS ne semblent pas avoir été affecté (facteurs d'enrichissement de 16 et 20 contre 26 et 15 dans l'eau de mer). Les hypothèses avancées pour les concentrations en cuivre ne sont donc pas valables pour le zinc car le relargage ne semble pas perturbé par l'ajout de matière organique. Néanmoins, cela permet d'éliminer l'hypothèse de la formation d'un film de matière organique sur les plaques qui empêcherait le relargage des métaux car cela impacterait le cuivre et le zinc de la même manière.

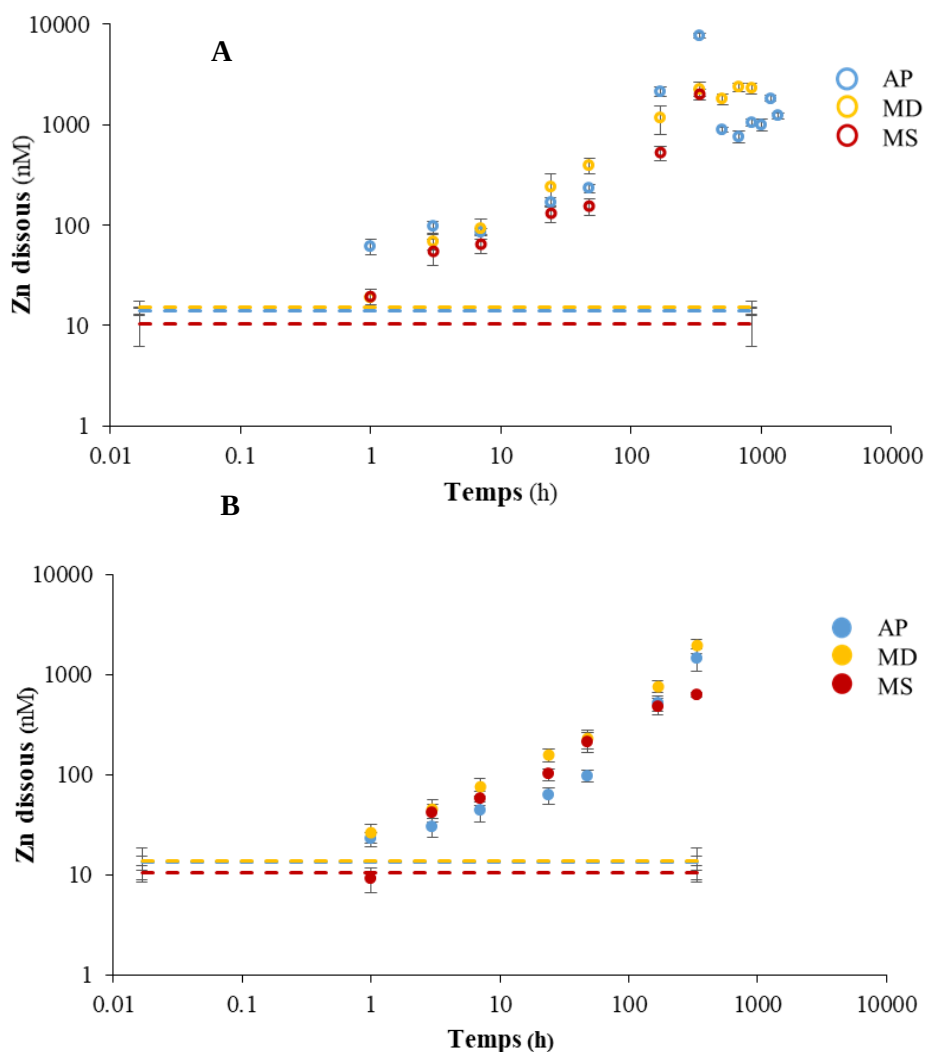


Figure 8 : concentrations en zinc dissout au cours du temps dans les mésocosmes d'eau de mer (8.A) enrichie en acides humiques (8.B). Les traits pointillés représentent les concentrations en zinc avant l'ajout des plaques de peinture. En bleu : peinture autopolissante. En jaune : peinture à matrice dure. En rouge : peinture à matrice soluble.

9. Conclusion

Le but de cette étude était d'observer la cinétique de relargage du cuivre par les peintures antifouling, d'étudier sa spéciation ainsi que de ses effets sur des populations

de micro-organismes, puis d'étudier l'influence d'une forte concentration en matière organique sur ces paramètres.

Plusieurs indices ont été recueillis quant à l'influence du mode de relargage et de la composition des peintures sur la quantité de cuivre relarguée. Il semblerait que les deux aient une influence. La matière organique, dissoute ou pas, influence directement les concentrations en cuivre dissout. Dans cette expérience, un ajout d'une grande quantité d'acides humiques en début d'expérimentation a réduit de moitié, si ce n'est plus, les concentrations en métaux dissous mesurées. Le relargage du zinc ne semble pas affecté par la matière organique, les concentrations relarguées dans l'eau de mer et l'eau de mer enrichie en acides humiques étant similaires.

1. Introduzione

Il biofouling è generalmente definito come il processo di colonizzazione di una superficie solida da parte di organismi viventi (Wahl, 1989), (Yebra et al., 2004). Le conseguenze del biofouling sono molteplici. In primo luogo, l'accumulo di organismi aumenta la forza di attrito tra gli scafi delle navi e l'acqua del mare, portando a un consumo eccessivo di carburante e a impatti sia economici che ambientali attraverso l'aumento delle emissioni di gas serra (Schultz, 2007). Il rischio di corrosione delle leghe metalliche è anche aumentato quando gli scafi delle navi sono fortemente colonizzati da organismi marini (Féron et al., 2002). Inoltre, la dispersione del biofouling può avere effetti ambientali significativi. In effetti, viaggiando sugli scafi delle navi, alcune specie possono essere introdotte e proliferare in nuovi ecosistemi, modificando così la biodiversità locale (Compère & Quiniou, 2009). È il caso dell'arrivo della crepidula in Normandia dopo lo sbarco del 1945 o della cozza zebra introdotta nel 1986 in America del Nord, che ha soppiantato alcune specie di molluschi locali grazie alla loro grande adattabilità.

Le prime vernici antivegetative, basate sulla dispersione di ossidi di rame, mercurio o arsenico contenuti in un legante a base di olio di lino, gomma o resina, apparvero a metà del XIX secolo. Nuovi rivestimenti chiamati primer, applicati prima della verniciatura, sono stati creati per proteggere gli scafi dalla corrosione (Almeida et al., 2007). Dopo il primo brevetto di vernici organometalliche nel 1950, i rivestimenti a base di tributilstagno (TBT) sono stati i più utilizzati, grazie alla sua alta efficienza e versatilità (Almeida et al., 2007). Tuttavia, le vernici a base di TBT si sono rivelate estremamente tossiche. Nel 1981, l'IFREMER ha dimostrato che le organotine hanno interrotto la calcificazione delle ostriche (Alzieu et al., 1980). Altri studi hanno poi rivelato che il TBT agisce come perturbatore endocrino su gasteropodi e molluschi (Bryan et al., 1986). In seguito a queste scoperte, l'applicazione del tributyltin è stata finalmente vietata nel

2003 da 25 paesi, e la circolazione delle navi che utilizzano il TBT come biocida è stata vietata nel 2008 dall'International Maritime Organization. (Compère & Quiniou, 2009). Oggi, il rame è principalmente usato come biocida nelle vernici antivegetative, più spesso sotto forma di tiocianato di rame o ossido e idrossido di rame (Figura 1). I co-biocidi possono essere aggiunti per compensare la resistenza di alcune specie al rame, più spesso allo zinco (Almeida et al., 2007) (Boxall et al., 2000).

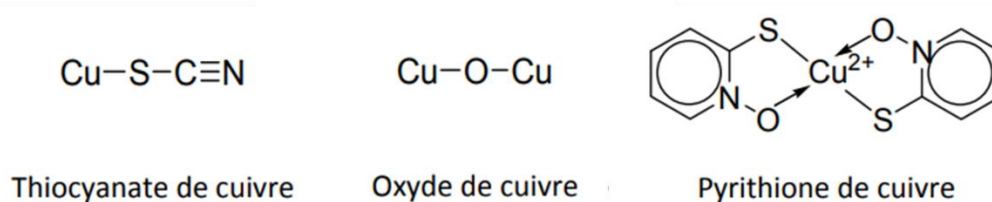


Figura 1: Le forme più comuni di rame nelle vernici antivegetative. Queste forme sono valide anche per lo zinco (Jellali, 2008).

In questo contesto, lo scopo di questo studio era di quantificare la quantità di rame rilasciata da tre diverse vernici antivegetative.

2. Vernici esistenti

Le vernici a matrice dura (Figura 3.A) sono caratterizzate da una matrice polimerica insolubile che non si erode in acqua di mare, contenente un biocida e pigmenti solubili (Yebra et al., 2004). Il pigmento si dissolve gradualmente a contatto con l'acqua di mare e crea pori che permettono al biocida di diffondersi sulla superficie della vernice (Yebra et al., 2004; Almeida et al., 2007). Dopo un certo tempo, lo ione biocida deve diffondersi attraverso uno strato troppo spesso per poter mantenere un tasso di rilascio sufficiente a svolgere il suo ruolo di agente antivegetativo. Anche se queste vernici sono resistenti alla screpolatura e alla foto-ossidazione quando sono esposte all'aria aperta, la loro

durata di vita estremamente breve è responsabile della diminuzione del loro uso (Yebra et al., 2004).

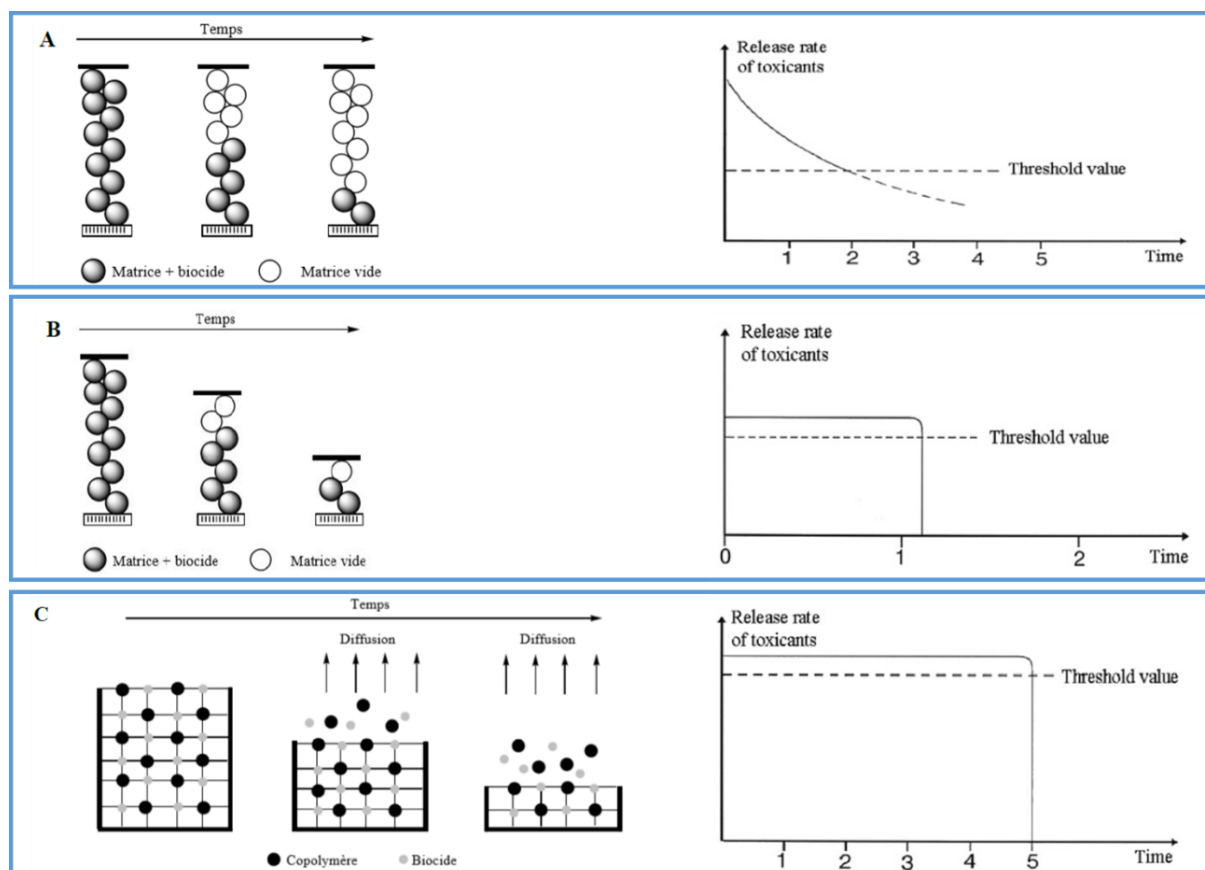


Figura 2: I tre principali tipi di vernici antivegetative utilizzate dalla metà del 20° secolo e il loro tasso di rilascio di biocidi in funzione del tempo. A. Matrice dura; B. Matrice solubile; C. Matrice autolucidante. (Jellali, 2008), (Almeida et al., 2007)

Le vernici a matrice solubile (Figura 2.B) sono state sviluppate per compensare la perdita di efficienza delle vernici a matrice dura. Sono costituite da un legante resinoso che incorpora pigmenti tossici. Il principio di base è lo stesso delle vernici a matrice dura, cioè il rilascio del biocida dai pori creati dall'acqua di mare, tranne che la matrice si dissolve gradualmente nell'acqua di mare per ridurre lo spessore dello strato di diffusione (Almeida et al., 2007; Yebra et al., 2004). Questo ha l'effetto di prolungare

l'azione biocida, ma ha diversi svantaggi. In primo luogo, la nave deve essere in movimento per dissolvere efficacemente la matrice. A riposo, il potere antifouling è quindi minore (Almeida et al., 2007). Inoltre, la resina non può impedire all'acqua di mare di penetrare all'interno della matrice, che può formare tappi di sale e quindi bloccare i pori permettendo la diffusione del biocida (Almeida et al., 2007). Inoltre, l'erosione costante della vernice significa che deve essere riapplicata ogni 12-18 mesi al massimo. Infine, queste vernici sono sensibili alla foto-ossidazione quando sono fuori dall'acqua (durante la manutenzione delle navi per esempio) (Yebra et al., 2004).

Le più recenti vernici a matrice autolucidante (Figura 2.C) consistono in un legante polimerico insolubile in acqua e un pigmento tossico (Almeida et al., 2007). Il pigmento si separa dalla matrice polimerica seguendo un lento meccanismo di idrolisi che porta alla dissoluzione dei due agenti. Il biocida sarà così rilasciato gradualmente, il polimero superficiale si eroderà e un nuovo strato attivo emergerà. Questa modalità d'azione aumenta notevolmente la vita della vernice e permette un rilascio costante del biocida (Compère & Quiniou, 2009).

Nonostante la loro diversa modalità d'azione, queste vernici usano per lo più il rame come biocida, che fa parte degli oligoelementi metallici (MTE). Gli MTE sono metalli o metalloidi presenti nell'ambiente marino in concentrazioni molto basse e in diverse forme chimiche (Lead e Wilkinson, 2006). Alcuni di questi elementi sono essenziali per la vita, come il rame, ma possono essere tossici a seconda della loro concentrazione e forma chimica (Sunda e Huntsman, 1988). Infatti, per molto tempo, la tossicità di un metallo è stata legata esclusivamente alla concentrazione dello ione libero considerato, che si pensava fosse l'unica specie reattiva alla membrana cellulare (modello dello ione libero in soluzione) (Papp, 2011). Tuttavia, alcuni composti metallici hanno dimostrato di essere in grado di suscitare anche una risposta biologica (Papp, 2011). Questi composti possono essere formati attraverso ligandi presenti nell'ambiente e talvolta

ligandi appartenenti a un organismo vivente (modello di ligando biotico) (Papp, 2011). Al contrario, altri composti presenti nell'ambiente tendono a diminuire la tossicità degli MTE (Lorenzo et al., 2002). A differenza di altri inquinanti come gli idrocarburi, gli MTE non sono biodegradabili e si accumulano nei sedimenti, il che può causare problemi di tossicità quando vengono risospesi (Papp, 2011). Alcuni metalli come il mercurio possono anche bioaccumularsi o addirittura biomagnificarsi e avere un impatto sull'intera catena alimentare, causando anche problemi di salute umana (Miramand et al., 2006). Per tutte queste ragioni, è importante studiare il comportamento dei metalli nell'ambiente marino, in particolare la loro speciazione. Poiché il rame e lo zinco sono i principali biocidi nelle vernici antivegetative, questo studio si è concentrato più specificamente su questi elementi.

3. Campioni

Per studiare il rilascio di Cu e Zn dalle vernici antivegetative, piastre di policarbonato ricoperte di vernice antivegetativa sono state immerse in acqua di mare in mesocosmi. Diversi campioni sono stati presi dal Porto di Tolone, situata nel Mediterraneo nord-occidentale. Il porto è diviso in due parti separate da una diga. La Piccola Rada a ovest della diga è antropizzata e il rinnovo delle acque è basso (Dufresne et al., 2014). A causa delle attività umane in questa zona (porto civile e militare), gli scarichi di metallo sono significativi e i metalli si accumulano sia nelle acque superficiali che nei sedimenti (Tessier et al., 2011). La Grande Rade, a est del frangiflutti, è semichiusa e le sue acque sono rinnovate da uno scambio costante con il Mediterraneo (Rossi, 2008). Tuttavia, è anche soggetto alle immissioni di MTE dalla Piccola Rada, che possono aumentare durante il periodo di Mistral (Dufresne et al., 2014).

I campioni di acqua di mare (uno per vernice) sono stati prelevati nel porto grande (Figura 3) utilizzando una pompa ad azoto Asti i cui tubi in teflon sono stati

precedentemente sciacquati tre volte con acqua Milli-Q, una volta con HNO₃ 10% (Merck, pro-analisi) e poi tre volte con acqua Milli-Q. Questo protocollo di risciacquo è stato utilizzato anche per tutte le attrezzature utilizzate in questo studio. Per ogni campione, sono stati misurati i contenuti iniziali di Cu, Zn e DOC (carbonio organico disciolto) e l'abbondanza di fitoplancton e procarioti eterotrofi. L'acqua di mare è stata utilizzata come tale negli esperimenti immediatamente dopo il campionamento.

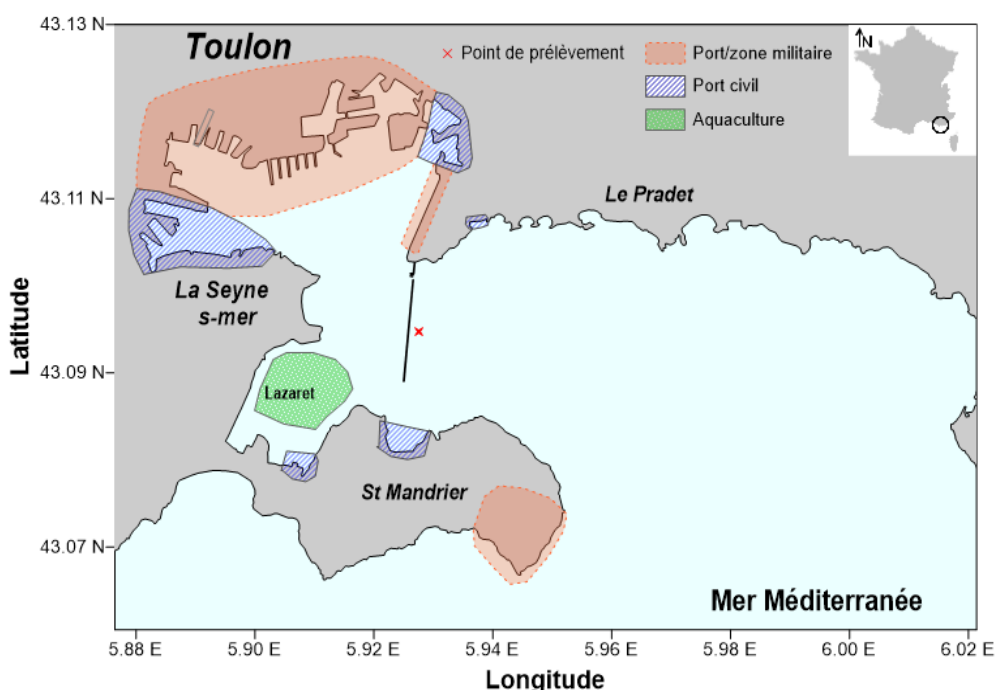


Figura 3: Mappa del porto di Tolone e delle sue principali zone di attività. La croce rossa rappresenta il punto di campionamento scelto per gli esperimenti del mesocosmo.

4. Vernici utilizzate

Sono state utilizzate tre vernici antivegetative del marchio Hempel™ : una vernice a matrice autolucidante (AP), una vernice a matrice dura (MD) e una vernice a matrice solubile (MS). Le formulazioni delle tre vernici sono riassunte nella Tabella 1.

Tabella 1: Riassunto dei composti contenuti nelle vernici HempelTM utilizzate negli esperimenti di questo studio. Dati ottenuti dalle schede tecniche dei fornitori.

	Tiocianato di rame (%)	Ossido di rame (%)	Ossido di zinco (%)	Zinco piritione (%)
Vernice AP	10 - 25		5 - 10	1 - 3
Vernice MD	10 - 25		5 - 10	1 - 3
Vernice MS		25 - 50	10 - 25	

L'interesse di utilizzare queste tre vernici è quello di confrontare gli effetti della modalità di rilascio e la formulazione sulle concentrazioni di metallo. A causa della modalità di rilascio relativamente breve in relazione alla vita utile delle vernici, si può concordare che le vernici AP e MS hanno modalità di rilascio simili (Figura 2), ma una formulazione diversa in termini di composti biocidi, così come in termini di concentrazioni di rame, che sono circa il doppio per la vernice MS quando si considera la metà degli intervalli di concentrazione (Tabella 1). Queste due vernici permetteranno di confrontare l'effetto della formulazione. Al contrario, le vernici AP e MS hanno una diversa modalità di rilascio (Figura 2) e saranno considerate come aventi concentrazioni di tiocianato di rame equivalenti (Tabella 1), il che permetterà di confrontare gli effetti della sola modalità di rilascio.

Diverse lastre di policarbonato sono state tagliate e poi lavate in un bagno di acido nitrico al 10% (Merck, pro-analisi) prima di essere dipinte. Per limitare le distorsioni inerenti all'applicazione della vernice, sono stati applicati su una superficie identica (6,30 cm²) utilizzando un aerografo Tamiya. Una diluizione di circa 85/15 vernice/diluente in volume era necessaria per garantire la corretta spruzzatura dei

prodotti. Sei patch per vernice sono state dipinte e poi asciugate per 24 ore sotto una cappa aspirante.

5. Dispositivo sperimentale

Per ogni vernice, le piastre sono state poste in tre mesocosmi (triplicati analitici) di HDPE (High Density PolyEthylene) contenenti 20 L di acqua di mare appena raccolta, e anche in tre mesocosmi arricchiti con 20 mg L⁻¹ di acidi umici (sale di sodio di acido umico[®], rif H16752-100G, Aldrich[®]), sotto leggera agitazione (Figura 4). Gli acidi umici sono stati scelti perché sono un costituente delle sostanze umiche. Le sostanze umiche sono residui di materia organica in grado di resistere alla degradazione della materia vegetale e sono in grado di controllare la biodisponibilità di alcuni metalli (Ondrasek et al., 2018). Sei mesocosmi di controllo da 1 L (HDPE) sono stati anche preparati e studiati nello stesso periodo di tempo, ma senza piastre di vernice, per monitorare il destino dei microrganismi.

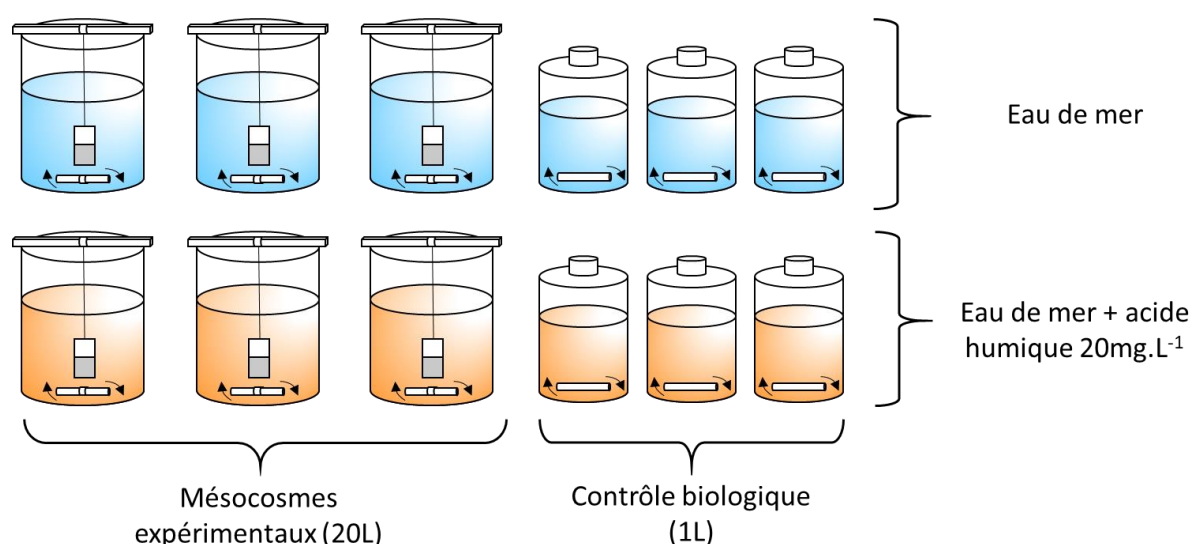


Figura 4: Dispositivo sperimentale utilizzato per ogni vernice studiata

I campioni sono stati poi presi a diverse cinetiche (Figura 5). Si è scelto di campionare ad alcune cinetiche brevi (1 h, 3 h, 7 h e 24 h) e poi a cinetiche più lunghe [48 h, 1 settimana (168 h), 2 settimane (336 h)] per osservare il rilascio del biocida dalle vernici per un lungo periodo di tempo. Inoltre, per ogni vernice, un mesocosmo contenente una piastra dipinta e acqua di mare non drogata con materia organica è stato tenuto per il campionamento ogni settimana per 12 settimane.

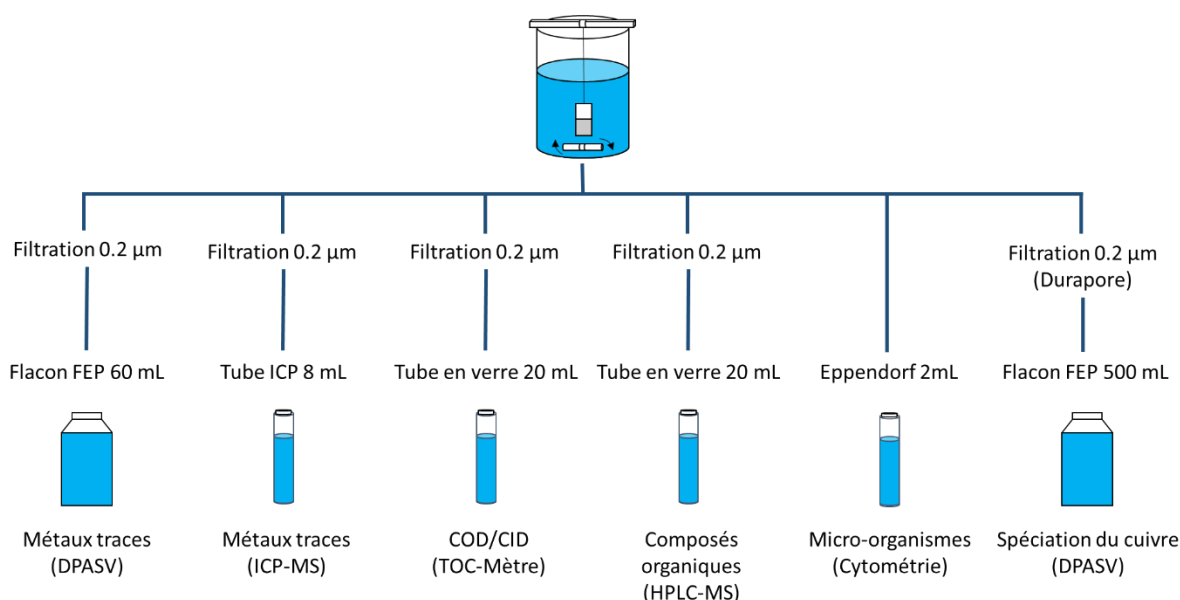


Figura 5: Riassunto dei diversi campionamenti effettuati per ogni mesocosmo da 20L e per ogni vernice studiata.

6. Metodi analitici

Voltammetria

Le concentrazioni dei metalli disciolti sono state misurate con DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltametry) su un dispositivo Metrohm-EcoChemie composto da un potenziostato µAutolab collegato a un sistema Metrohm VA 663 e un'interfaccia IME 663. Questo è collegato a una cella di vetro con tre elettrodi: un elettrodo di lavoro a

goccia di mercurio, un elettrodo di riferimento saturo Ag/AgCl/KCl e un contro elettrodo di platino (Omanović e Branica, 2003). I risultati sono stati elaborati utilizzando il software VoltAA (Daromasoft, Dario Omanović).

La concentrazione di rame disciolto è stata ottenuta con il metodo delle aggiunte dosate mediante acidificazione e irradiazione preventiva dei campioni con UV per 24 ore per mineralizzare la materia organica e distruggere tutti i composti, poi mediante scansione dei potenziali da -0,75V a 0,05V. La concentrazione di zinco è stata poi misurata per aggiunta scansionando i potenziali da -1.15V a -0.75V dopo l'aggiunta di acetato di sodio (Merck KGaA, suprapur).

Analisi del carbonio organico disciolto

Il carbonio organico disciolto è stato analizzato utilizzando un analizzatore Shimadzu TOC-Vsch accoppiato ad un modulo SSM-5000A dai campioni filtrati. Il carbonio inorganico è stato rimosso con l'aggiunta di H_3PO_4 (Analytical Reagent Grade, 85%), poi il campione è passato attraverso una colonna di ossidazione catalitica (Al_2O_3 impregnato di platino) a 900°C sotto flusso di O_2 dove è stato trasformato in CO_2 (Sugimura e Suzuki, 1988). Questa CO_2 viene poi analizzata da un rilevatore IR (Oursel et al., 2014). L'apparecchio è stato calibrato utilizzando una soluzione di glucosio (Analytical Reagent Grade) (Oursel et al., 2014).

7. Cinetica di rilascio del rame

Le concentrazioni di rame disciolto (Figura 6) aumentano nel tempo indipendentemente dalla vernice (AP, MD, MS) o dal mezzo contenuto nei mesocosmi. Le concentrazioni massime rilasciate sono dell'ordine di 2000 nM in acqua di mare e 600 nM in acqua di mare arricchita con acido umico. Poiché i mesocosmi sono protetti

dalla polvere atmosferica, è possibile assimilare questo aumento solo al rilascio di rame dalle vernici antivegetative.

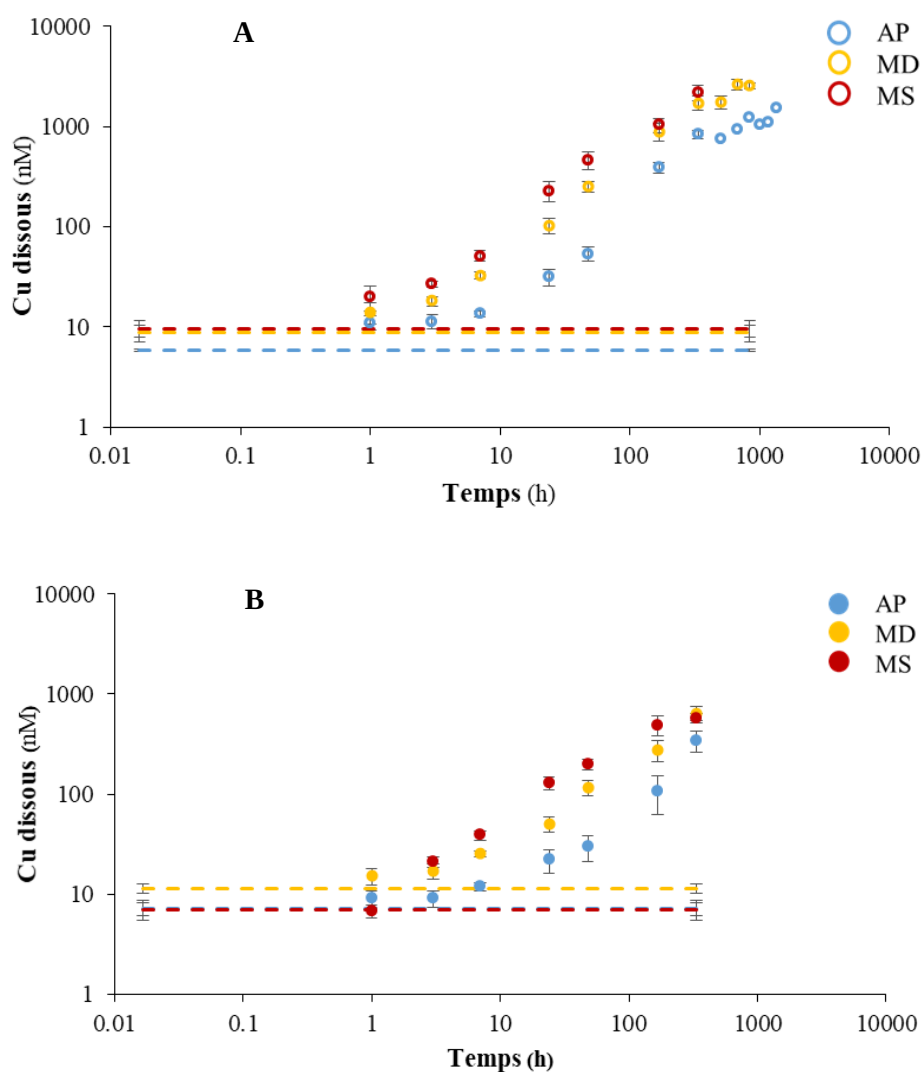


Figura 6: Concentrazioni di rame disciolto nel tempo in mesocosmi di acqua di mare (6.A) arricchiti in acidi umici (6.B). Le linee tratteggiate rappresentano le concentrazioni di rame disciolto prima dell'aggiunta delle piastre di vernice. In blu: vernice autolucidante. In giallo: vernice a matrice dura. In rosso: vernice a matrice solubile.

In acqua di mare (Figura 6.A), la vernice autolucidante (AP) rilascia meno rame delle vernici a matrice dura (HM) e solubile (SM). Infatti, dopo due settimane, il fattore di arricchimento (Equazione 1) per il rame in acqua di mare è 150 per AP contro 200 e 230 per HM e HM.

$$(1) \quad F_i = \frac{[M]_i}{[M]_0}$$

Con:

- F_i il fattore di arricchimento al tempo i .
- $[M]_i$ e $[M]_0$ le concentrazioni di metallo al tempo i e nell'acqua di mare iniziale.

Questa tendenza è già stata osservata in esperimenti preliminari di rilascio (Pagès, 2018). Le vernici con una formulazione simile (stessa forma e quantità di rame, Tabella 1), cioè AP e MD, hanno un fattore di arricchimento diverso, suggerendo un'influenza del modo di funzionamento sul rilascio di rame. Le vernici con una modalità di rilascio simile (AP e MS), ma formulazioni diverse in termini di composti e quantità, hanno anche diversi fattori di arricchimento. Questo suggerisce che anche la formulazione ha un'influenza. Tuttavia, è stato considerato che la concentrazione nella vernice è due volte più alta per MS che per AP, mentre il rapporto tra i loro fattori di arricchimento è solo 1,33. Quindi, o (1) l'ipotesi di una modalità d'azione simile per un breve periodo di tempo è errata, o (2) il rapporto delle concentrazioni effettive nelle vernici non è 2. Per discriminare quest'ultima ipotesi, tre piastre aggiuntive per vernice sono state dipinte nello stesso modo di quelle utilizzate negli esperimenti di questo studio. La vernice è stata poi raschiata e mineralizzata per l'analisi del metallo totale.

In acqua di mare arricchita di acidi umici (Figura 6.B), le concentrazioni di rame seguono le stesse tendenze dell'acqua di mare, ma con un'ampiezza minore (concentrazione massima 600 nM contro 2000 nM in acqua di mare). I fattori di arricchimento a due settimane sono 50 per AP, 60 per MD e 80 per MS (rispetto a 150, 200 e 230 senza acidi

umici, rispettivamente). Le concentrazioni di carbonio organico disciolto (Figura 7) possono fornire informazioni su questo fenomeno. Nei mesocosmi di acqua di mare, questi rimangono stabili (Figura 7.A) dall'inizio dell'esperimento fino a 2 settimane (336 h). A partire da 2 settimane, la concentrazione aumenta leggermente nei mesocosmi contenenti AP e MD e questa tendenza è osservabile anche per i campioni prelevati dopo 2 settimane.

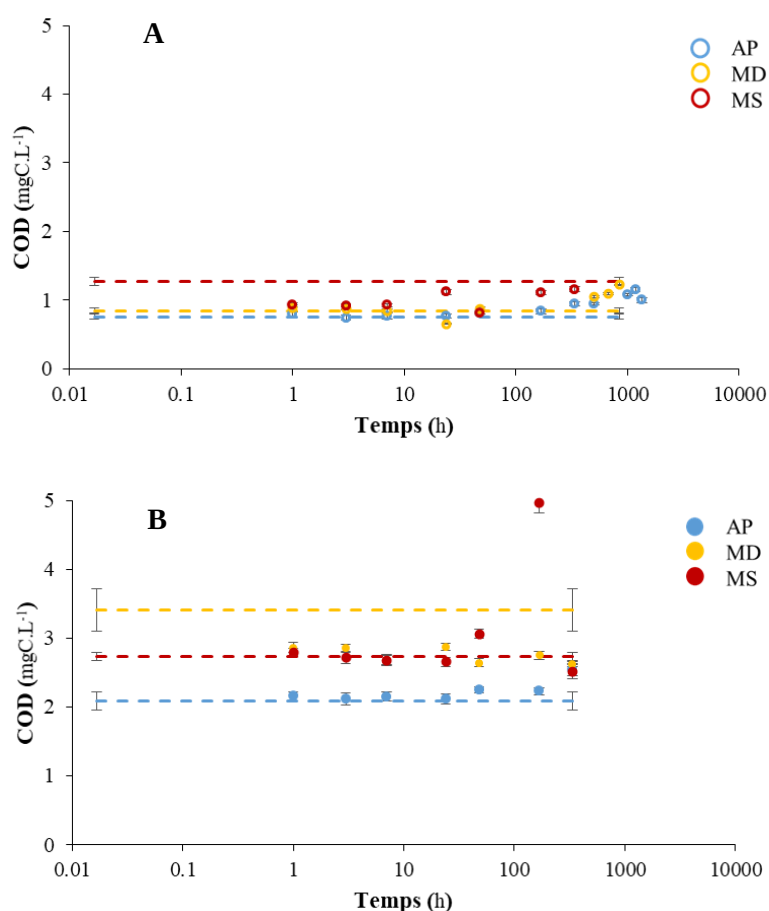


Figura 7: Concentrazioni di carbonio organico disciolto nel tempo in mesocosmi di acqua marina (7.A) arricchita in acidi umici (7.B). Le linee tratteggiate rappresentano le concentrazioni di carbonio organico disciolto prima dell'aggiunta delle piastre di vernice. In blu: vernice autolucidante. In giallo: vernice a matrice dura. In rosso: vernice a matrice solubile.

Nell'acqua di mare arricchita di acido umico (Figura 7.B), le concentrazioni di DOC vanno da 2 a 4 mgC L⁻¹ (rispetto a circa 1 mgC L⁻¹ nell'acqua di mare). Poiché la concentrazione di acidi umici totali aggiunti all'inizio dell'esperimento era di 20 mg L⁻¹, questo suggerisce che solo una piccola frazione è rimasta in forma disciolta e il resto è passato nella fase particellare. Questa ipotesi è supportata dalla comparsa di precipitati sulle pareti dei mesocosmi interessati e sulle lastre di vernice. L'analisi COP avrebbe potuto confermare o smentire questa ipotesi. Tuttavia, vista la grande differenza tra il contenuto di acido umico aggiunto e la concentrazione di DOC, è stato assunto per ulteriori discussioni che la maggior parte del carbonio organico è in forma di particolato nei mesocosmi arricchiti di acido umico. Dopo aver cercato in letteratura, sono possibili due ipotesi: (1) poiché il rame ha un'affinità con la materia organica (Papp, 2011), parte del rame ha formato complessi con gli acidi umici che sono precipitati, impedendo la rilevazione di questo rame nelle nostre analisi che riguardavano solo la fase disciolta. Questa ipotesi è, secondo noi, la più probabile e merita di essere approfondita. (2) L'alta abbondanza di materia organica ha formato una pellicola sulle lastre di vernice, impedendo il rilascio di parte del rame. Questa ipotesi è già stata avanzata in letteratura (Ytreberg et al., 2010).

8. Cinetica di rilascio dello zinco

Come il rame, le concentrazioni di zinco disciolto (Figura 8) aumentano nel tempo indipendentemente dalla vernice (AP, MD, MS) o dal mezzo contenuto nei mesocosmi, con concentrazioni massime dell'ordine di 2000 nM in acqua di mare e 1900 nM in acqua di mare arricchita in acidi umici.

In acqua di mare (Figura 8.A), i valori di concentrazione di zinco disciolto per la vernice AP sono anormalmente alti a una settimana (168 h) e a due settimane (336 h). Questo può essere spiegato dalla contaminazione da zinco, dato che gli esperimenti non sono

stati eseguiti in una camera bianca. I confronti tra le vernici saranno quindi fatti a 48h invece che a due settimane. A 48 h, i fattori di arricchimento di zinco sono 17 ± 3 per AP, 26 ± 6 per MD e 15 ± 3 per MS. Poiché questi fattori non sono significativamente diversi, non è possibile concludere sull'influenza della modalità di rilascio e la composizione della vernice sulle concentrazioni di zinco.

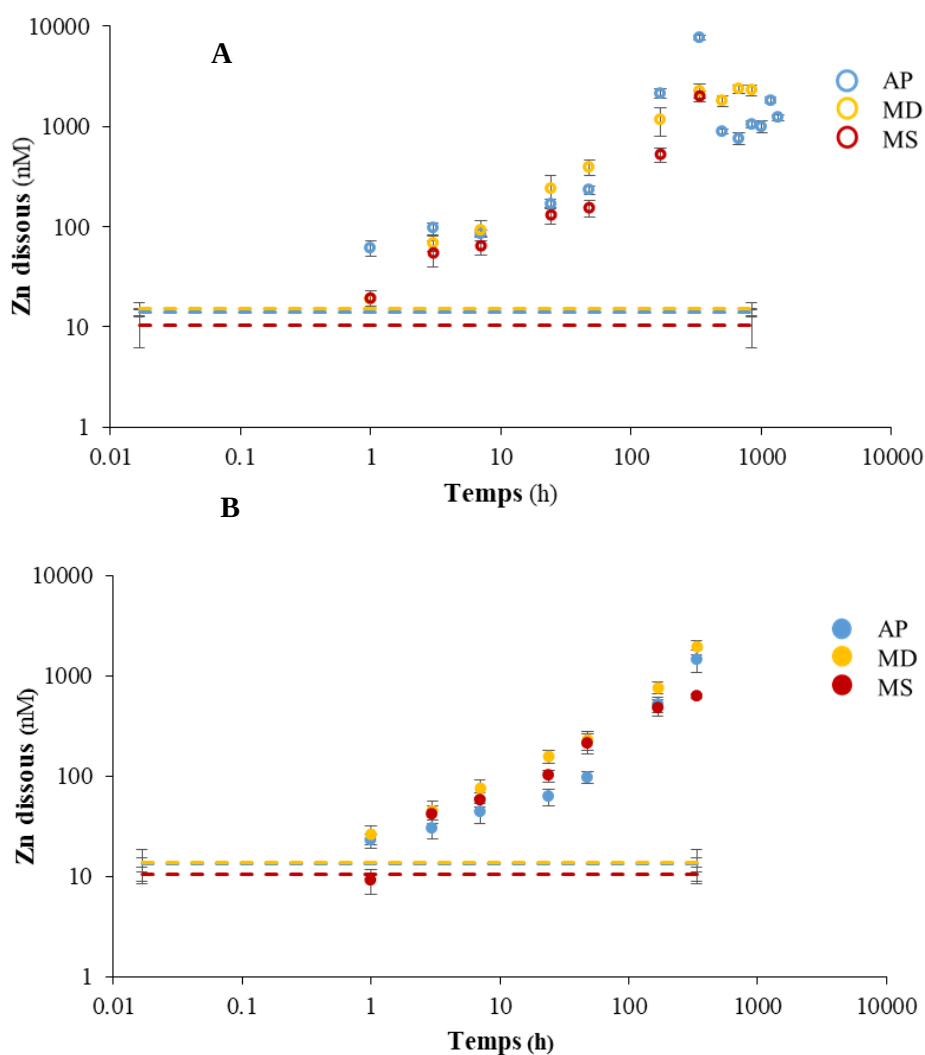


Figura 8: Concentrazioni di zinco disciolto nel tempo in mesocosmi di acqua di mare (8.A) arricchiti in acidi umici (8.B). Le linee tratteggiate rappresentano le concentrazioni di zinco prima dell'aggiunta delle piastre di vernice. In blu: vernice autolucidante. In giallo: vernice a matrice dura. In rosso: vernice a matrice solubile.

In acqua di mare arricchita con acidi umici (Figura 8.B), la piastra di vernice AP ha rilasciato meno zinco (fattore di arricchimento di 7 contro 17). Il rilascio di vernici MD e MS non sembra essere influenzato (fattori di arricchimento di 16 e 20 contro 26 e 15 in acqua di mare). Le ipotesi fatte per le concentrazioni di rame non sono quindi valide per lo zinco, poiché la lisciviazione non sembra essere influenzata dall'aggiunta di materia organica. Tuttavia, questo elimina l'ipotesi della formazione di una pellicola di materia organica sulle piastre che impedirebbe la liberazione dei metalli, poiché impatterebbe rame e zinco allo stesso modo.

9. Conclusione

Lo scopo di questo studio era di osservare la cinetica del rilascio di rame dalle vernici antivegetative, di studiare la sua speciazione così come i suoi effetti sulle popolazioni di microrganismi, e poi di studiare l'influenza di un'alta concentrazione di materia organica su questi parametri.

Sono stati raccolti diversi indizi sull'influenza della modalità di rilascio e della composizione delle vernici sulla quantità di rame rilasciato. Sembra che entrambi abbiano un'influenza. La materia organica, disciolta o meno, influenza direttamente le concentrazioni di rame disciolto. In questo esperimento, l'aggiunta di una grande quantità di acidi umici all'inizio dell'esperimento ha dimezzato, se non più che dimezzato, le concentrazioni di metalli disciolti misurati. Il rilascio di zinco non sembra essere influenzato dalla materia organica, poiché le concentrazioni rilasciate in acqua di mare e in acqua di mare arricchita di acido umico erano simili.

Bibliographie / Bibliografia

- Almeida, E., Diamantino, T.C., de Sousa, O., 2007. Marine paints: The particular case of antifouling paints. *Progress in Organic Coatings* 59, 2-20.
- Alzieu, C., Thibaud, Y., Heral, M., & Boutier, B., 1980. Evaluation des risques dus à l'emploi des peintures anti-salissures dans les zones conchylicoles. *Rev. Trav. Inst STPM*, 44, 301-348.
- Azemar, F., Faÿ, F., Réhel, K., & Linossier, I., 2015. Development of hybrid antifouling paints. *Progress in Organic Coatings*, 87, 10-19.
- Boxall, A.B.A., Comber, S.D., Conrad, A.U., Howcroft, J., Zaman, N., 2000. Inputs, Monitoring and Fate Modelling of Antifouling Biocides in UK Estuaries. *Marine Pollution Bulletin* 40, 898-905.
- Bryan, G. W., Gibbs, P. E., Hummerstone, L. G., & Burt, G. R., 1986. The decline of the gastropod *Nucella lapillus* around south-west England: evidence for the effect of tributyltin from antifouling paints. *Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom*, 66(3), 611-640.
- Cabrol, L., Quéméneur, M., Misson, B., 2017. Inhibitory effects of sodium azide on microbial growth in experimental resuspension of marine sediment. *Journal of Microbiological Methods* 133, 62-65.
- Compère, C., & Quiniou, F., 2009. La chimie à l'assaut des bio-salissures. In *La Chimie et La Mer*. (p. 207). EDP Sciences
- Desaunay, A., 2011. Etude et modélisation de la biosorption des métaux par les bactéries. Application au transfert du cadmium et du zinc, seuls ou en mélange par *Escherichia coli* et *Cupriavidus metallidurans* en colonnes de sable d'Hostun 249.
- Dufresne, C., Duffa, C., Rey, V., 2014. Wind-forced circulation model and water exchanges through the channel in the Bay of Toulon. *Ocean Dynamics* 64, 209-224.
- Féron, D., Compère, C., Dupont, I., & Magot, M., 2002. Biodétérioration des matériaux métalliques ou biocorrosion. Béranger G, et Mazille H (eds) *Corrosion des métaux et alliages*. Lavoisier, Paris, 385-405.

Jellali, R., 2008. Elaboration de revêtements antifouling par photoréticulation d'oligoisoprènes fonctionnalisés: étude de leurs activités antibactériennes, antifongiques et antialgales (Doctoral dissertation, Le Mans).

Lavoie, M., Campbell, P.G.C., Fortin, C., 2016. Importance de mieux connaître les mécanismes de transport des métaux pour la prédiction de l'accumulation et de la toxicité des métaux dissous chez le phytoplancton : récentes avancées et défis pour le développement du modèle du ligand biotique. *Revue des sciences de l'eau* 29, 119.

Lead, J.R., Wilkinson, K.J., 2006. Aquatic Colloids and Nanoparticles: Current Knowledge and Future Trends. *Environmental Chemistry* 3, 159.

Lorenzo, J. I., Nieto, O., & Beiras, R., 2002. Effect of humic acids on speciation and toxicity of copper to *Paracentrotus lividus* larvae in seawater. *Aquatic Toxicology*, 58(1-2), 27-41.

Miramand, P., Bustamante, P., Bentley, D., Kouéta, N., 2006. Variation of heavy metal concentrations (Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, V, and Zn) during the life cycle of the common cuttlefish *Sepia officinalis*. *Science of The Total Environment* 361, 132-143.

Omanović, D., Branica, M., 2003. Pseudopolarography of trace metals. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 543, 83-92.

Omanović, D., Garnier, C., Pižeta, I., 2015. ProMCC: An all-in-one tool for trace metal complexation studies. *Marine Chemistry* 173, 25-39.

Ondrasek, G., Rengel, Z., & Romic, D. (2018). Humic acids decrease uptake and distribution of trace metals, but not the growth of radish exposed to cadmium toxicity. *Ecotoxicology and environmental safety*, 151, 55-61.

Oursel, B., Garnier, C., Zebracki, M., Durrieu, G., Pairaud, I., Omanović, D., Cossa, D., Lucas, Y., 2014. Flood inputs in a Mediterranean coastal zone impacted by a large urban area: Dynamic and fate of trace metals. *Marine Chemistry* 167, 44-56.

Papp, R., 2011. Les propriétés environnementales des éléments traces. Particularités et conséquences pour l'analyse de risque. Collège National d'Experts en Environnement de l'Industrie Chimique.

Pradhan, A., Gerald, P., Seena, S., Pascoal, C., Cássio, F., 2016. Humic acid can mitigate the toxicity of small copper oxide nanoparticles to microbial decomposers and leaf decomposition in streams. *Freshwater Biology* 61, 2197–2210.

Rossi, N., 2008. Écologie des communautés planctoniques méditerranéennes et étude des métaux lourds (Cuivre, Plomb, Cadmium) dans différents compartiments de deux écosystèmes côtiers (Toulon, France) (Doctoral dissertation, Université du Sud Toulon Var).

Schultz, M.P., 2007. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering. *Biofouling* 23, 331–341.

Soroldoni, S., Martins, S.E., Castro, I.B., Pinho, G.L.L., 2018. Potential ecotoxicity of metals leached from antifouling paint particles under different salinities. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 148, 447–452.

Souza, C., Majuste, D., Dantas, M. S. S., & Ciminelli, V. S. T., 2018. Effect of zinc ion on copper speciation and adsorption on activated carbon. *Hydrometallurgy*, 176, 78-86.

Sugimura, Y., Suzuki, Y., 1988. A high-temperature catalytic oxidation method for the determination of non-volatile dissolved organic carbon in seawater by direct injection of a liquid sample. *Marine Chemistry* 24, 105–131.

Sunda, W.G., Huntsman, S.A., 1988. Effect of sunlight on redox cycles of manganese in the southwestern Sargasso Sea. *Deep Sea Research Part A. Oceanographic Research Papers* 35, 1297–1317.

Tessier, E., Garnier, C., Mullot, J.-U., Lenoble, V., Arnaud, M., Raynaud, M., Mounier, S., 2011. Study of the spatial and historical distribution of sediment inorganic contamination in the Toulon bay (France). *Marine Pollution Bulletin* 62, 2075–2086.

Wahl, M., 1989. Marine epibiosis. I. Fouling and antifouling: some basic aspects. *Marine Ecology Progress Series* 58, 175–189.

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.

Ytreberg, E., Karlsson, J., Eklund, B., 2010. Comparison of toxicity and release rates of Cu and Zn from anti-fouling paints leached in natural and artificial brackish seawater. Science of The Total Environment 408, 2459–2466.

Zitoun, R., Clearwater, S.J., Hassler, C., Thompson, K.J., Albert, A., Sander, S.G., 2019. Copper toxicity top blue mussel embryos (*Mytilus galloprovincialis*). Science of The Total Environment 653, 300–314.