

# CYBUTRYNE

Dernière mise à jour : 19/08/2013

## RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : [JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR](mailto:JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR)

## EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

A. GOUZY : [AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR](mailto:AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR)

*Veillez citer ce document de la manière suivante :*  
INERIS, 2012. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Cybutryne, DRC-12-126866-13680A, 32 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou <http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

# CYBUTRYNE

## RESUME

La cybutryne est un biocide de la famille des triazines, utilisé principalement dans les peintures antifouling<sup>1</sup> pour la protection des coques de bateaux ou des filets de mariculture en remplacement du tributylétain (ou TBT) interdit depuis 1982<sup>2</sup>. La cybutryne peut également être utilisée dans les peintures et crépis à liants synthétiques intervenant en isolation thermique extérieure des bâtiments.

La mise sur le marché de produits biocides au sein de nombreux pays, dont la France, est réglementée. Certains pays ont par ailleurs adopté des restrictions d'utilisation, ce qui tend à limiter la présence de ces substances dans l'environnement. Cependant, certains biocides sont encore produits et utilisés dans la fabrication de produits antifouling ou encore peintures.

La cybutryne est notée par l'industrie européenne en tant que substance à faible volume de production.

La principale source d'émission de cybutryne dans l'environnement est liée à son utilisation principale comme antifouling dans les peintures de protection des coques de bateaux. Les émissions de cybutryne dues à son utilisation dans les peintures ou crépis pour la protection des façades de bâtiments a également été mise en évidence.

La Commission Européenne a proposé, en janvier 2012, d'ajouter quinze substances chimiques à la liste des trente-trois polluants qui sont surveillés et contrôlés dans les eaux de surface de l'Union Européenne. Parmi ces quinze substances, figure la cybutryne pour son utilisation en tant que produit biocide du fait de sa persistance et de son caractère préoccupant pour l'environnement.

Des produits alternatifs se développent pour limiter, voire supprimer, les émissions de cybutryne. Les nouveaux produits développés sont généralement à base de cuivre. Il existe également une alternative consistant à ne plus utiliser de produit chimique : le pare-fouling (bâche de protection).

---

<sup>1</sup> Peinture dite « *antisalissure* » destinée à empêcher les organismes aquatiques de se fixer sur la coque des navires ou sur d'autres objets immergés.

<sup>2</sup> Usage interdit du TBT en France depuis 1982 dans les peintures antisalissure des bateaux de moins de 25 m. Depuis 2003, interdiction d'utilisation du TBT pour le même usage au niveau mondial.

# CYBUTRYNE

## SOMMAIRE

1	GÉNÉRALITÉS .....	4
1.1	DEFINITION .....	4
1.2	CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES .....	4
1.3	RÉGLEMENTATION .....	5
1.4	CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE.....	8
1.5	SOURCES DE LA CYBUTRYNE .....	9
2	PRODUCTION ET UTILISATION.....	10
2.1	PRODUCTION ET VENTE .....	10
2.2	SECTEURS D'UTILISATION .....	11
3	REJET DANS L'ENVIRONNEMENT .....	14
3.1	EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES .....	14
3.2	EMISSIONS INDUSTRIELLES ATMOSPHÉRIQUES .....	14
3.3	EMISSIONS INDUSTRIELLES VERS LES MILIEUX AQUATIQUES .....	14
3.4	EMISSIONS DIFFUSES LIEES AUX EPENDAGES DE BOUES .....	14
3.5	REJETS LIES A L'UTILISATION DE PRODUITS .....	15
3.6	FACTEURS D'EMISSIONS.....	15
4	DEVENIR ET PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	16
4.1	COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT .....	16
4.2	PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT .....	20
5	PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS .....	24
5.1	PRODUITS ALTERNATIFS .....	24
5.2	TRAITEMENT DES REJETS INDUSTRIELS.....	27
5.3	TECHNOLOGIES EMERGENTES DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS.....	27
6	CONCLUSION.....	29
7	LISTE DES ABREVIATIONS .....	30
8	BIBLIOGRAPHIE.....	31

# CYBUTRYNE

## 1 GÉNÉRALITÉS

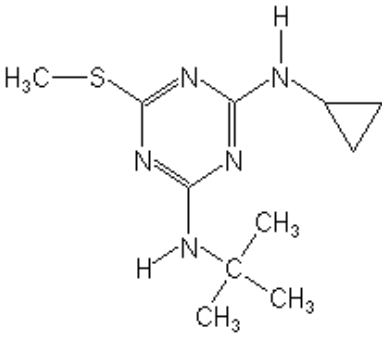
### 1.1 DEFINITION

La cybutryne est une molécule appartenant à la famille des triazines. C'est un biocide<sup>3</sup> principalement utilisé comme agent antisalissure dans les peintures pour bateaux et navires.

### 1.2 CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES

Le Tableau 1, ci-dessous, présente les principales caractéristiques chimiques de la cybutryne.

Tableau 1. Caractéristiques de la cybutryne

Nom	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique	Formule chimique
Cybutryne	28159-98-0	248-872-3	N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(methylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine Irgarol	Poudre blanche	$C_{11}H_{19}N_5S$ 

(\*) dans les conditions ambiantes habituelles

<sup>3</sup> Produit biocide : « - toute substance ou tout mélange, sous la forme dans laquelle il est livré à l'utilisateur, constitué d'une ou plusieurs substances actives, en contenant ou en générant, qui est destiné à détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir l'action ou à les combattre de toute autre manière par une action autre qu'une simple action physique ou mécanique,

- toute substance ou tout mélange généré par des substances ou des mélanges qui ne relèvent pas eux-mêmes du premier tiret, destiné à être utilisé pour détruire, repousser ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, pour en prévenir l'action ou pour les combattre de toute autre manière par une action autre qu'une simple action physique ou mécanique » (règlement (UE) n° 528/2012).

# CYBUTRYNE

## 1.3 RÉGLEMENTATION

### 1.3.1 LEGISLATION EUROPEENNE

Selon la directive 98/8/CE, il existe un certain nombre de restrictions en Europe concernant les peintures antifouling, ces restrictions concernent donc la cybutryne directement ou la substance qu'elle remplace, le tributylétain (ou TBT) : Les bateaux ayant des carènes traitées au TBT sont interdits de mouillage dans les ports européens.

- Les antifouling au TBT ne peuvent être appliqués sur aucun bateau battant pavillon d'un pays membre de l'Union Européenne, ni appliqués dans aucun chantier d'un pays membre de l'Union Européenne.
- Suède : les bateaux naviguant uniquement dans la mer Baltique et la Mer du Nord doivent avoir un taux de lessivage (lixiviation) du cuivre inférieur à 55 µg de cuivre / cm<sup>2</sup>/jour.
- Royaume-Uni : la cybutryne et le diuron sont interdits d'utilisation pour les bateaux de plaisance. Le cuivre et ses dérivés sont autorisés.
- Pays-Bas : l'utilisation du cuivre est à nouveau autorisée. Le diuron comme co-biocide est interdit.
- Danemark : la cybutryne et le diuron sont interdits d'utilisation pour les bateaux de plaisance ; le cuivre et ses dérivés sont à nouveau autorisés.

Les produits biocides au sens large sont, quant à eux, encadrés par le règlement BPR<sup>4</sup> (règlement UE/528/2012) concernant la mise sur le marché et l'utilisation des produits biocides, qui sont utilisés pour protéger les humains, les animaux, les matériaux et objets contre les organismes nuisibles, comme des parasites ou des bactéries, par l'action des substances actives contenues dans le produit biocide. Le nouveau texte a été adopté le 22 mai 2012 et sera applicable en Europe à partir du 1er septembre 2013, avec une période transitoire pour certaines dispositions. Il abrogera la directive sur les produits biocides (Directive 98/8/CE).

<sup>4</sup> Le BPR vise à harmoniser le marché au niveau de l'Union, à simplifier l'autorisation et l'approbation des substances actives et instaurer des délais pour les évaluations des États membres, formation de l'opinion et de prise de décision. Il favorise également la réduction de l'expérimentation animale par partage obligatoire des données et encourage l'utilisation de méthodes d'essai alternatives. Comme dans la précédente directive, l'approbation des substances actives se déroule au niveau de l'Union et l'autorisation ultérieure des produits biocides dans les États membres. Cette autorisation peut être étendue à d'autres États membres par la reconnaissance mutuelle. Toutefois, le nouveau règlement prévoit également les candidats à la possibilité d'un nouveau type d'autorisation au niveau de l'Union (Union autorisation).

# CYBUTRYNE

Tous les produits biocides susceptibles d'être mis sur le marché exigent une autorisation, et les substances actives contenues dans le produit biocide doivent être préalablement approuvées.

A compter du 1<sup>er</sup> septembre 2013, ce nouveau règlement s'appliquera à la cybutryne.

## 1.3.2 LEGISLATION NATIONALE

- **Législation française concernant le carénage**

Une fois leurs biocides libérés, les peintures antifouling deviennent un film inerte considéré comme toxique par la plupart des législations européennes. L'enlèvement de ce film par grattage ou sablage génère un déchet classifié en France comme un Déchet Industriel Spécial (DIS) dont la liste est fixée par le décret n°97-517 du 15 mai 1997. Les DIS présentent des risques pour la santé et ils doivent être collectés, transportés, traités, éliminés ou stockés selon des règles strictes. Ces règles de traitement sont principalement rappelées par le Code de l'environnement et la loi du 13 juillet 1992.

## 1.3.3 VALEURS UTILISÉES POUR LA POPULATION GÉNÉRALE

Aucune information n'a été trouvée.

## 1.3.4 VALEURS UTILISÉES EN MILIEU DE TRAVAIL - France

Nous n'avons pas trouvé de valeurs spécifiques en milieu de travail.

## 1.3.5 NORME DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

Un certain nombre d'études de toxicité aiguë et chronique sur les algues et les plantes aquatiques ainsi que les invertébrés et les poissons ont été menées par l'Agence suédoise des produits chimiques (Kemikalieinspektionen, 1998).

Le portail des substances chimiques de l'INERIS<sup>5</sup> propose une NQE-MA (moyenne annuelle) de 0,0025 µg/L et une NQE-CMA (concentration maximale admissible) de 0,016 µg/L. Ces NQE ont été établies par un groupe de travail d'évaluation des substances prioritaires dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau, le dossier EQS (Environmental Quality Standard) est disponible sur internet<sup>6</sup>.

<sup>5</sup> <http://www.ineris.fr/substances/fr/page/9>

<sup>6</sup> <https://circabc.europa.eu/sd/d/1eb5aa3b-bf6c-48ca-8ce0-00488a0c2905/Cybutryne%20EQS%20dossier%202011.pdf>

# CYBUTRYNE

## 1.3.6 AUTRES TEXTES

Cette substance est notée par l'industrie européenne en tant que substances à faible volume de production. Elle n'est pas inscrite sur la liste prioritaire européenne (EEC) n°793/93 (Commission Européenne, 2012a).

### 1.3.6.1 La directive cadre sur l'eau

La cybutryne n'est ni mentionnée dans la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau, ni dans la liste des substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire (Annexe III - Directive 2008/105/EC du Parlement européen et du Conseil établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau).

Néanmoins, en janvier 2012, la Commission Européenne a proposé d'ajouter quinze substances chimiques à la liste des trente-trois polluants qui sont surveillés et contrôlés dans les eaux de surface de l'Union Européenne. Il s'agit d'une nouvelle mesure visant à améliorer la qualité des eaux des rivières, lacs et eaux côtières. Parmi ces quinze substances, figure la cybutryne pour son utilisation en tant que produit biocide (Commission Européenne, 2012b).

### 1.3.6.2 Appartenance à la liste des Polluants Organiques Persistants

La cybutryne n'est pas inscrite sur la liste de Polluants Organiques Persistants.

### 1.3.6.3 Réglementation des autres pays

Au Canada, la cybutryne n'est pas inscrite dans l'annexe 1 de la loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999). Néanmoins, toutes les peintures antifouling sont soumises à un enregistrement et une autorisation émanant des organismes fédéraux. Au Royaume-Uni, la cybutryne est interdite depuis Novembre 2002 en tant que produit antifouling pour les bateaux de moins de 25 mètres. (Department for Environment, Food and Rural Affairs, 2000).

Au Danemark, l'importation, la vente et l'utilisation de peintures pour les coques de bateaux de plaisance et ceux de moins de 25 mètres contenant de la cybutryne sont interdits depuis le 1er janvier 2000. (Danish Environment and Energy, 2000).

Aux Etats Unis, les peintures antifouling doivent bénéficier d'une autorisation de mise sur le marché fédéral (Agence de Protection de l'Environnement) et ensuite être approuvées par les Etats où sera commercialisé le produit antifouling (Washington department of ecology, 2011). Ce texte indique également que la cybutryne peut être associée au cuivre dans les peintures antifouling destinées aux bateaux de plaisance.

# CYBUTRYNE

## 1.4 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE



### 1.4.1 CLASSIFICATION ET ÉTIQUETAGE de la CYBUTRYNE

Le règlement (CE) n° 790/2009 de la Commission du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP<sup>7</sup> (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges.

La cybutryne n'a pas de classification selon le règlement n° 790/2009.

Le Tableau 2 ci-après présente les codes de danger et les pictogrammes associés à la cybutryne et contenus dans la fiche de données de sécurité de Sigma-Aldrich.

Tableau 2. Codes de danger et pictogrammes associés à la cybutryne, d'après la fiche de données de sécurité de Sigma-Aldrich (mise à jour 31 juillet 2012)

Code de danger	
H317	Peut provoquer une allergie cutanée
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques
Pictogrammes	
GHS07	 Toxique, irritant, sensibilisant, narcotique
GHS09	 Dangereux pour l'environnement

### 1.4.2 TOXICITE

Des informations sur la toxicité de la cybutryne sont disponibles dans la fiche de données de sécurité de Sigma-Aldrich<sup>8</sup>.

<sup>7</sup> Le règlement (CE) n° 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 dit CLP (L'acronyme « CLP » signifie en anglais, « Classification, Labelling, Packaging » c'est-à-dire « classification, étiquetage, emballage ».), modifie et abroge les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifie le règlement (CE) n° 1907/2006. Ce texte européen définit les nouvelles règles en matière de classification, d'étiquetage et d'emballage des produits chimiques pour les secteurs du travail et de la consommation. Il s'agit du texte officiel de référence en Europe qui permet de mettre en application le SGH au sein de l'Union européenne dans ces secteurs.

<sup>8</sup> Le site de SIGMA-ALDRICH® permet d'obtenir les fiches de données de sécurité des substances chimiques à partir de leur nom ou de leur numéro CAS : <http://www.sigmaaldrich.com/>



# CYBUTRYNE

## 1.4.3 ECOTOXICITE

Des informations sur l'écotoxicité de la cybutryne sont disponibles sur le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS<sup>9</sup>.

## 1.4.4 AUTRE CLASSIFICATION

La cybutryne n'est pas concernée par la directive européenne dite SEVESO II (directive 96/82/CE concernant la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses).

## 1.5 SOURCES DE LA CYBUTRYNE

D'après nos informations la cybutryne est une substance d'origine exclusivement anthropique. On distingue plusieurs types de sources :

- Les industriels qui synthétisent la cybutryne et/ou des produits finis biocides contenant de la cybutryne.
- Les utilisations de produits contenant de la cybutryne sont :
  - Peintures antifouling pour la protection des coques de bateaux ;
  - Peintures et crépis à liants synthétiques intervenant en isolation thermique extérieure des bâtiments (site de la Confédération Suisse : <http://www.news.admin.ch/message/index.html?lang=fr&msg-id=20850>).

<sup>9</sup> Le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS permet d'obtenir des informations sur l'écotoxicité de substances chimiques à partir de leur nom ou de leur numéro CAS : <http://chimie.ineris.fr/fr/lien/basededonnees/toxicologie/recherche.php>.

# CYBUTRYNE

## 2 PRODUCTION ET UTILISATION

### 2.1 PRODUCTION ET VENTE

#### 2.1.1 PROCEDE DE PRODUCTION DE LA CYBUTRYNE

Aucune donnée sur la synthèse de la substance n'a été trouvée.

#### 2.1.2 DONNEES QUANTITATIVES

##### 2.1.2.1 A l'échelle de l'Union Européenne

Aucune donnée n'a été trouvée.

##### 2.1.2.2 A l'échelle internationale

En Suisse, la consommation de produits biocides pour les peintures et crépis à liants synthétiques intervenant en isolation thermique extérieure des bâtiments est estimée à 60 à 300 tonnes par an (estimation de 2008 sur le site de la Confédération Suisse : <http://www.news.admin.ch/message/index.html?lang=fr&msg-id=20850>).

Aucune donnée supplémentaire n'a été trouvée.

##### 2.1.2.3 Prix de la cybutryne

D'après le site internet de Sigma-Aldrich<sup>10</sup> (site consulté en décembre 2012), le prix pour cette molécule est présenté dans le Tableau 3 ci-dessous. Ce prix correspond à un standard d'analyse ultra pur.

Tableau 3. Prix de la cybutryne vendue par Sigma-Aldrich (site internet consulté en 2012)

Numéro CAS	Nom et formule chimique	Pureté	Prix
28159-98-0	Irgarol 2-(tert-Butylamino)-4-(cyclopropylamino)-6-(methylthio)-s-triazine $C_{11}H_{19}N_5S$	ND	250 mg : 101,50 €

<sup>10</sup> <http://www.sigmaaldrich.com/france.html>

# CYBUTRYNE

## 2.2 SECTEURS D'UTILISATION

### 2.2.1 UTILISATION DE LA CYBUTRYNE

#### 2.2.1.1 Les principaux secteurs d'utilisation dans l'Union Européenne

La cybutryne est un biocide principalement utilisé comme remplaçant du TBT en tant qu'agent antisalissure dans les peintures pour bateaux et navires. Il est appliqué à la marine ainsi que sur les sites d'eau douce intérieurs. Se référant aux informations techniques fournies par l'ancien producteur (CIBA), une teneur en cybutryne entre 1 - 6% (sur poids de matières solides liant) est recommandée pour les revêtements marins. La cybutryne est souvent combinée avec des composés de cuivre dans les peintures antisalissure (Ciba Specialty Chemicals Inc., 2004 a).

BASF, producteur de l'Irgarol (nom commercial de la cybutryne), a également identifié un usage en mariculture. En effet ce biocide est utilisé sur les filets pour lutter contre le biofouling<sup>11</sup> (<http://www.basf.com/group/corporate/en/brand/IRGAROL>).

La cybutryne est également utilisée dans la fabrication de revêtements aqueux et solvant : peintures, enduits, stucs, les taches et les joints pour des usages extérieurs (isolation) pour inhiber ou contrôler la croissance des algues sur les surfaces de revêtement. Une teneur en cybutryne entre 0,1 à 1 % est recommandée (sur poids de matières solides de liant (Ciba Specialty Chemicals Inc., 2004 b)).

#### 2.2.1.2 Les autres secteurs d'utilisation à l'échelle mondiale

Au regard de la réglementation (cf. paragraphe 1.3), les secteurs d'utilisation sont les mêmes au niveau mondial.

#### 2.2.1.3 Utilisations des mélanges de produits chimiques

Des produits biocides commercialisés qui ont pour principe actif la cybutryne en contiennent des quantités variables.

A titre d'exemples, les 39 produits commercialisés aux Etats Unis pour le traitement des coques de bateaux et contenant de la cybutrine, sont listés dans le Tableau 4 ci-après (US EPA, 2010).

<sup>11</sup> Biofouling : incrustations sur une matière solide immergée dans un milieu aquatique constitué d'êtres vivants (Bactéries, protistes, végétaux et animaux) aquatiques.

# CYBUTRYNE

Tableau 4. Teneurs en cybutryne des produits biocides commercialisés aux USA (US EPA, 2010)

Nom du produit commercialisé	Nom du fabricant	Type de formulation	% de matière active (cybutryne)
Rocima 65 Industrial Microbicide	Rohm & Haas Co.	Concentrât émulsifiable	3.5
Rocima 80	Rohm & Haas Co.	Concentrât soluble	32.5
Densil CA	Arch Chemicals, Inc.	Concentrât soluble	6.0
Fungitrol 1075	International Specialty Products	Formulation intermédiaire	15.0
Fungitrol 2002	International Specialty Products	Formulation intermédiaire	5.89
Fiberglass Bottomkote With Biolux II - Black	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	0.49
Tri-Lux III With Bio-Lux 5490 Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	2.23
Micron CSC Plus With Biolux Shark White	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	1.9
Tri-Lux Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	2.23
Micron CSC Super With Bio-Lux Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	2.0
Ultra With Bio-Lux Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	1.59
VC 17M With Biolux Original	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	2.38
VC 17M With Biolux Red	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	2.38
Trilux With Biolux Black	International Paint LLC	Liquide sous pression	0.86
Ultra Plus - Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	1.6
CSC Plus - Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	2.0
CSC Plus - Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	2.0
Ultra Plus Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	1.59
Fiberglass Bottomkote With Biolux-Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	0.98
Fiberglass Bottomkote Act With Biolux-Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	0.98
Super Epoxycop With Irgarol - Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	0.98
Super Kl Plus With Irgarol - Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	0.98
Prop & Drive Clear Aerosol	International Paint LLC	Liquide sous pression	1.6
Fiberglass Bottomkote Act With Biolux II - Black	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	0.49

# CYBUTRYNE

Nom du produit commercialisé	Nom du fabricant	Type de formulation	% de matière active (cybutryne)
Super KL Plus With Irgarol II - Black	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	0.49
Micron Extra Blue	International Paint LLC	Solution prête à l'emploi	1.96
Troysan Polyphase 588	Troy Chemical Corp	Concentrât émulsifiable	10.0
Mergal S 90	Troy Chemical Corp	Solution prête à l'emploi	4.9
Troysan ALF4	Troy Chemical Corp	Concentrât émulsifiable	10.0
Polyphase 662	Troy Chemical Corp	Concentrât soluble	4.0
Aquagard II Antifouling Spray Paint For Outdrive & Outboards	Flexabar Corp	Solution prête à l'emploi	0.8
Sea Hawk Premium Quality Tropikote Biocide Plus Slime Resistant Antifouling Coating	New Nautical Coatings Inc.	Solution prête à l'emploi	2.02
Sea Hawk Premium Quality Cukote Biocide + Slime Resis. Antifoul. Coat.	New Nautical Coatings Inc.	Solution prête à l'emploi	2.0
Pettit Marine Paint Ultima SR Biocide Antifouling	Kop-Coat, Inc.	Solution prête à l'emploi	2.0
Petit Marine Paint Trinidad SR Antifouling	Kop-Coat, Inc.	Solution prête à l'emploi	2.0
Petit Marine Paint SR-21 Fresh Water Antifouling	Kop-Coat, Inc.	Solution prête à l'emploi	2.0
Pettit Marine Paint Ultima SR Antifouling Paint	Kop-Coat, Inc.	Solution prête à l'emploi	2.0
Copper Pro SCX 67	Bluewater Marine Paint	Solution prête à l'emploi	1.96
Copper Shield SCX 45	Bluewater Marine Paint	Solution prête à l'emploi	1.96

L'observation du tableau précédent appelle les commentaires suivants :

- les solutions prêtes à l'emploi contiennent de 0,49 à 2,38 % de cybutryne. Ces teneurs sont en cohérence avec les informations techniques fournies par l'ancien producteur (CIBA), recommandant une teneur en cybutryne entre 1 - 6 % (sur poids de matières solides liant) ;
- les concentrats ou les formulations intermédiaires qui nécessitent d'être dilués avant emploi contiennent de 3,5 à 32,5 % (sur poids de matières solides liant) de principe actif.

# CYBUTRYNE

## 3 REJET DANS L'ENVIRONNEMENT

La cybutryne étant utilisée principalement comme antifouling, dans des peintures de coques de bateaux, elle se trouve directement en contact avec les eaux superficielles (eaux douces et eaux marines).

L'utilisation dans les peintures et crépis à liants synthétiques intervenant en isolation thermique extérieure des bâtiments, peut également être à l'origine de rejets dans les eaux superficielles via le lessivage des façades par la pluie (Site de la Confédération Suisse : <http://www.news.admin.ch/message/index.html?lang=fr&msg-id=20850>).

### 3.1 EMISSIONS INDUSTRIELLES TOTALES

Aucune donnée sur les émissions industrielles provenant des sites de production et d'utilisation industrielle de la cybutryne n'a été trouvée.

### 3.2 EMISSIONS INDUSTRIELLES ATMOSPHÉRIQUES

Aucune donnée n'a été trouvée.

### 3.3 EMISSIONS INDUSTRIELLES VERS LES MILIEUX AQUATIQUES

La cybutryne n'a pas fait partie des substances étudiées par l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans les eaux : RSDE réalisée depuis 2003.

Aucune donnée sur les émissions industrielles provenant des sites de production et d'utilisation industrielle de la cybutryne n'a été trouvée.

#### 3.3.1.1 Rejets des stations d'épuration

La Cybutryne n'a été trouvée que dans 2 échantillons sur 24 échantillons d'effluents de STEP en Suisse, à des concentrations allant jusqu'à 15 ng/L (Ollers *et al.*, 2001).

#### 3.3.1.2 Lixiviats de décharge

Aucune donnée n'a été trouvée.

### 3.4 EMISSIONS DIFFUSES LIEES AUX EPENDAGES DE BOUES

Aucune donnée n'a été trouvée.

# CYBUTRYNE

## 3.5 REJETS LIES A L'UTILISATION DE PRODUITS

Concernant l'utilisation comme produit antifouling dans le traitement des coques de bateaux, la diffusion des biocides, dont la cybutryne, dans l'eau est plus ou moins contrôlée dans le temps selon qu'il s'agit d'une peinture à matrice érodable, semi-dure ou dure. Dans tous les cas ces peintures rejettent systématiquement des biocides (US EPA, 2010). Concernant l'utilisation dans les peintures et crépis, l'Institut de Recherche de l'Eau Suisse (Site de la Confédération Suisse : [www.news.admin.ch](http://www.news.admin.ch)) et le Laboratoire fédéral d'essai des matériaux et de recherche (Empa) ont démontré en laboratoire et en conditions réelles que plusieurs substances biocides dont la cybutryne étaient entraînées lors du lessivage des façades par les eaux de pluie. Leurs résultats montrent que les premières eaux ruisselant des façades de maisons fraîchement crépies ou peintes présentent des concentrations de biocides extrêmement élevées. Ainsi par exemple, une teneur de 7 000 µg/L a été mesurée pour le diuron (algicide) dans le premier litre s'écoulant des façades. Aucune donnée chiffrée n'est présentée pour la cybutryne dans ce document (Site de la Confédération Suisse : <http://www.news.admin.ch/message/index.html?lang=fr&msg-id=20850>).

Aucune information n'a été trouvée sur les rejets liés à l'utilisation de la cybutryne dans la mariculture.

## 3.6 FACTEURS D'EMISSIONS

L'émission vers l'eau de cybutryne utilisée comme agent antisalissure sur les bateaux (par érosion naturelle du traitement de la coque) a été estimée à 1,89 µg/cm<sup>2</sup>/jour<sup>12</sup> (Kemikalieinspektionen, 2006).

Aucun autre facteur d'émission de la cybutryne, pendant sa production, son utilisation ou son traitement n'a été trouvé.

<sup>12</sup> µg/cm<sup>2</sup>/jour : émissions en µg par cm<sup>2</sup> de surface immergée (coque peinte par un antifouling à la cybutryne) par jour.

# CYBUTRYNE

## 4 DEVENIR ET PRÉSENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Du fait de ses utilisations (Cf. paragraphe 2.2.1), la cybutryne est émise principalement en milieu aqueux.

Le produit majoritaire de dégradation de la cybutryne est le métabolite M1 (2-méthylthio-4-tert-butylamino-6-amino-s-triazine) (Okamura *et al.*, 1999 ; Okamura *et al.*, 2000 ; Liu *et al.*, 1997).

La cybutryne, ainsi que son métabolite principal sont « relativement » persistants dans l'environnement (US EPA, 2010).

L'ensemble de ces éléments sont développés dans les paragraphes suivants.

### 4.1 COMPORTEMENT DANS L'ENVIRONNEMENT

#### 4.1.1 DEGRADATION ABIOTIQUE

##### 4.1.1.1 Hydrolyse

L'Agence suédoise des produits chimiques a évalué les études de dégradation concernant la cybutryne et a conclu que la substance est stable à l'hydrolyse dans des eaux à pH 5-9 et 25°C (Kemikalieinspektionen, 1998).

Dans les études de dégradation dans l'eau douce et l'eau de mer, il a été observé que 1-4 % de cybutryne a été transformé pendant 30 jours à 25°C, dans des conditions aérobies (Kemikalieinspektionen, 1998).

Okamura *et al.* (1999) ont également étudié l'hydrolyse de la cybutryne et ont conclu que la substance est hydrolytiquement stable.

La cybutryne est stable à l'hydrolyse avec un temps de demi-vie supérieur à 200 jours (Hall *et al.*, 1999 dans Plagellat, 2004).

##### 4.1.1.2 Photolyse

Plusieurs études sont recensées sur la photodégradation de la cybutryne et concluent que la photolyse est d'une importance mineure dans les eaux naturelles (Kemikalieinspektionen, 1998 ; Sakkas *et al.*, 2002 ; Lam *et al.*, 2009).

Okamura *et al.* (1999) ont étudié la photodégradation de la cybutryne dans l'eau de rivière, l'eau de mer, des solutions tampons (pH 5, 7 et 9) et en eau ultra-pure. Après 15 semaines, plus de 80 % de la substance se sont dégradés dans les solutions. Dans les solutions conservées dans des conditions sombres 70-94 % de la substance demeurent au bout de 6 mois, à l'exception de la solution d'eau salée dans laquelle 52 % demeurent.

Sa photodégradation est lente, des temps de demi-vie de 36 à 148 jours ont été déterminés dans de l'eau stérilisée. Le principal produit de dégradation est le métabolite M1.



# CYBUTRYNE

## 4.1.1.3 Adsorption

Des valeurs de Koc allant de 548 à 2 590 (KEMI, 1992a repris par Plagellat, 2004) selon différents types de sols montrent que la cybutryne a tendance à s'adsorber fortement aux matières organiques.

Dans des sédiments marins, Biselli *et al.* (2000) dans Plagellat (2004) déterminent des Koc variant de 251 à 12 589 avec une moyenne de 1995.

Dans des sédiments d'eaux douces des Koc de 794 à 25 119 ont été déterminés avec une moyenne de 3162 (Becker van Slooten *et al.*, 2000 repris par Plagellat, 2004). La cybutryne a donc un faible potentiel de mobilité dans les sédiments riches en matières organiques.

Dans l'eau, la cybutryne s'adsorbe sur les particules en suspension et se retrouve principalement dans les sédiments (Plagellat, 2004).

## 4.1.2 DEGRADATION BIOTIQUE

La cybutryne subit une dégradation microbienne lente en milieu aérobie et aucune dégradation en milieu anaérobie. Des temps de  $\frac{1}{2}$  vie de 201 et 96,4 jours en milieu aérobie et de 8503 et 2050 jours en milieu anaérobie ont été déterminés, respectivement dans les systèmes sédiment/eau de mer et sédiment/eau douce (KEMI, 1992a repris par Plagellat, 2004).

La dégradation microbienne dans le sol est relativement lente : le temps de  $\frac{1}{2}$  vie en condition aérobie est de 101 jours (KEMI, 1992a repris par Plagellat, 2004).

La dégradation de la Cybutryne dans les sédiments d'eau douce et les sédiments marins a été évaluée entre 100 à 200 jours dans des conditions aérobies ; elle est plus lente dans des conditions anaérobies (Ciba Geigy, 1988).

## 4.1.3 BIODEGRADATION

Les résultats d'un test de Sturm<sup>13</sup> modifié indiquent que la cybutryne n'est pas facilement biodégradable : 17 % et 1 % sont dégradés en 28 jours, respectivement pour des concentrations initiales de 10 et 20 mg/L (Kemikalieinspektionen, 1998).

Le principal métabolite (M1) généré par la dégradation de la cybutryne est le N'-(1,1-diméthylethyl)-6-(méthylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine (US EPA, 2010).

<sup>13</sup> Test de biodégradation Sturm : la dégradation est suivie par l'analyse du dioxyde de carbone produit pendant une période donnée. Le CO<sub>2</sub> est piégé par de l'hydroxyde de baryum ou de sodium, puis il est dosé par titration de l'hydroxyde en excès ou en tant que carbone inorganique. La quantité de dioxyde de carbone produit par la substance d'essai est exprimée sous forme de pourcentage du CO<sub>2</sub>Th (théorique).

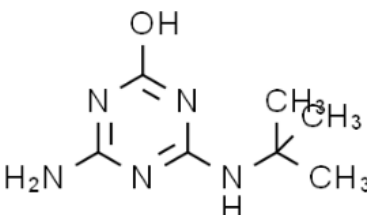
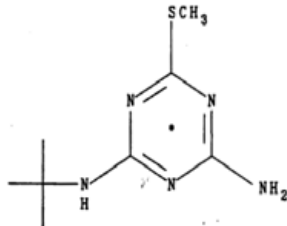
# CYBUTRYNE

Les substances produites suite à la dégradation de la cybutryne sont listées dans le Tableau 5 suivant (US EPA, 2010).

Tableau 5. Substances produites lors de la dégradation de la cybutryne (US EPA, 2010)

Nom chimique	Numéros CAS	Formule
Métabolite M1 N'-(1,1-diméthylethyl)-6-(méthylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	30125-65-6	
N'-(1,1-diméthylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	-	
N-Cyclopropyl-N'-(1,1-diméthylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine	-	
4-[(1,1-diméthylethyl)amino]-6-(cyclopropylamino)-1,3,5-triazine-2-(1H)-one	-	
Hydroxy-4-amino-6-t-butylamino-s-triazine	-	

# CYBUTRYNE

Nom chimique	Numéros CAS	Formule
1,3,5-Triazin-2(1H)-one,4-amino-6-[(1,1-dimethylethyl)amino]	66753-06-8	
1,3,5-Triazine,2,2-diamine,N-cyclopropyl-N'-(1,1-dimethylethyl)-6-(methylsulfinyl)	-	-
2-amino-4-methylthio-6-t-butylamino-s-triazine	886-50-0	

Selon l'US EPA, ces substances sont persistantes dans l'environnement aquatique et elles ont été détectées dans de nombreuses voies navigables côtières. Aucune donnée quantitative n'est fournie dans ce document (US EPA, 2010).

Dans une expérience réalisées sur 35 mésocosmes estuariens, la dissipation de la cybutryne dans l'eau était d'environ 7 jours ( $\pm$  3 jours). Cependant, en considérant le système total (sédiments + eau) la somme de cybutryne et de son principal métabolite M1 à la fin de l'expérience était de près de 100 % de la dose initiale (Sapozhnikova *et al.*, 2009).

#### 4.1.4 BIOACCUMULATION

La cybutryne s'accumule modérément dans les poissons : après 14 jours de phase de dépuraction, le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) a éliminé 85 % de la cybutryne présente dans la totalité des tissus (KEMI, 1992a dans Plagellat, 2004).

Le méné tête-de-mouton (*Cyprinodon variegatus*) exposé pendant 35 jours à des concentrations de 36 et 3,6  $\mu\text{g/L}$  voit, pendant la phase de dépuraction, 50 % de la cybutryne accumulée dans ses tissus éliminés en moins de 3 jours (KEMI, 1992b dans Plagellat, 2004).

#### 4.1.5 TRANSPORT SUR DE LONGUES DISTANCES

Aucune donnée n'a été trouvée.

# CYBUTRYNE

## 4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Konstantinou et Albanis en 2004 ont fait un examen des niveaux environnementaux de cybutryne dans les eaux marines, les eaux douces et les sédiments dans un certain nombre de pays (les pays européens inclus dans l'étude étaient le Royaume-Uni, la France, l'Espagne, la Grèce, les Pays-Bas, la Suisse, l'Allemagne, le Portugal et la Suède). Omae Iwao (2003) et Biselli *et al.* (2000) présentent également des concentrations de la cybutryne et de son principal métabolite (M1). Le Tableau 6 suivant présente ces résultats.

Tableau 6 : Concentrations de cybutryne mesurées dans l'environnement (Konstantinou et Albanis, 2004)

Compartiment	Concentration de cybutryne mesurée	Référence
Eau douce	<0.0003 - 0.0016 µg/L	Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2007
	0.0025-0.26 µg/L	Konstantinou <i>et al.</i> , 2004
	0.002-1.725 µg/L (moyenne 0.041 n=210, échantillons issus de 86 stations de prélèvement)	UBA, 2010
	0.003-0.030 µg/L (moyenne d'échantillons pris sur une année, issus de 8 stations de prélèvement)	UBA, 2010
	0.022 µg/L (valeur maximale de la moyenne annuelle par station de prélèvement) 0.058 µg/L (valeur maximale des analyses)	Umweltbundesamt, 2010

# CYBUTRYNE

Compartiment	Concentration de cybutryne mesurée	Référence
Eaux marines (eaux côtières et/ou transitoires)	<0.006-0.17 µg/L (dans la marina) <0.005-0.014 µg/L (dans la baie) <0.004-0.042 µg/L (dans le port naturel) <LOQ (0.006-0.015 µg/L) (emplacement de fond)	KEMI, 2006
	<0.001-1.7 µg/L Marinas, ports, estuaires et plages	Konstantinou <i>et al.</i> , 2004
	0.095 - 0.296 µg/L 4 marinas de la cote de la mer baltique (Allemagne)	UBA, 2010
	264.2 ng/L (marinas, Japon) 250 ng/L (okayama, Japon) 200 ng/L (eaux cotières, Singapour) 403 ng/L (marina, Royaume-Uni) 305 ng/L (marina, Royaume-Uni) 590 ng/L (port, Royaume-Uni) 440 ng/L (marina, Mer Baltique) 170 ng/L (Mer du Nord) 640 ng/L (Mer Méditerranée, France) 294 ng/L (port, Bermude) <u>Métabolite M1</u> 1 870 ng/L (okayama, Japon) 99 ng/L (southampton, Royaume-Uni) 59 ng/L (marina, Royaume-Uni)	Omae Iwao, 2003
	1 - 39 ng/L (Humber, Royaume-Uni) 2 - 600 ng/L (eaux côtières, Royaume-Uni) 1 - 127 ng/L (Plymouth, Royaume-Uni) - 1 700 ng/L (Cote d'Azur, France) 1 - 640 ng/L (Cote d'Azur, France) 7 - 325 ng/L (marina, Espagne)	Biselli <i>et al.</i> , 2000
Sédiments	<0.001-20 µg/kg dw	Woldegiorgis <i>et al.</i> , 2007
	<0.2- 1011 µg/kg dw	Konstantinou <i>et al.</i> , 2004
	10 - 132 ng/g (sédiments marins, Royaume-Uni) 2.5 - 8 ng/g (sédiments lacs, Suisse)	Biselli <i>et al.</i> , 2000

# CYBUTRYNE

## 4.2.1 AIR

Concernant la cybutryne nous n'avons identifié d'information quant à ce paragraphe.

## 4.2.2 MILIEU AQUATIQUE

### 4.2.2.1 Eau de surface

Du fait de son utilisation dans les peintures antisalissure pour le traitement des coques de bateaux, quelques études présentent des résultats de mesures de la cybutryne dans les eaux douces.

Hall *et al.* (1999) repris par Plagellat (2004) présentent les résultats d'études réalisées en Suisse : des analyses effectuées dans le lac Lemman en 1994/95 et 1999/2000 montrent que les concentrations dans l'eau n'évoluent pas beaucoup, en revanche les concentrations dans les macrophytes et les sédiments subissent une nette augmentation ce qui montre une certaine accumulation dans ces compartiments (Becker van Slooten *et al.*, 2000). Dans la campagne de 1999/2000, les concentrations varient vont jusqu'à 161,4 ng/L dans les échantillons d'eau, jusqu'à 66,2 ng/g PS (poids sec) dans les échantillons de plancton, jusqu'à 184,3 ng/g PS dans les échantillons de sédiments et jusqu'à 186,8 ng/g PS dans les échantillons de moules.

Les informations relatives aux concentrations de cybutryne mesurées dans les eaux de surface rassemblées par Konstantinou et Albanis en 2004 sont présentées dans le Tableau 6 ci-dessus.

### 4.2.2.2 Eaux marines et saumâtres

Du fait de son utilisation dans les peintures antisalissure, beaucoup d'études détectent la cybutryne dans divers compartiments aquatiques marins.

Hall *et al.* (1999 repris par Plagellat, 2004) ont résumé certaines données :

- Des échantillons d'eaux de ports, de marinas et de plages de la Côte d'Azur montrent une contamination allant de 5 ng/L (limite de détection à 1700 ng/L (Tolosa et Readman, 1996).
- Dans des sédiments marins côtiers la cybutryne est détectée seulement dans les marinas à des concentrations allant jusqu'à 0,04 µg/g et n'est pas détectée dans les sédiments prélevés au large (Thomas *et al.*, 2000).
- En Espagne, dans le port de Masnou en Catalogne, la cybutryne est trouvée jusqu'à des concentrations de 325 ng/L environ (Ferrer et Barcelo, 1999).

L'Agence suédoise des produits chimiques (Kemikalieinspektionen, 2006) a estimé une valeur de PEC<sub>eaux marines</sub> (concentration prévisible dans l'environnement - eaux marines) à 0,0621 mg/L, en utilisant le programme MAMPEC (Modèle antisalissure marine pour prédire

# CYBUTRYNE

les concentrations environnementales) et le taux d'émission mentionné ci-avant (Cf. paragraphe 3.6) de  $1.89 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{jour}$ .

Les informations relatives aux concentrations de cybutryne mesurées dans les eaux marines rassemblées par Konstantinou et Albanis en 2004 sont présentées dans le Tableau 6 ci-dessus.

## 4.2.3 SEDIMENTS

Les informations relatives aux concentrations de cybutryne mesurées dans les sédiments rassemblées par Konstantinou et Albanis en 2004 sont présentées dans le Tableau 6 ci-dessus.

# CYBUTRYNE

## 5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

### 5.1 PRODUITS ALTERNATIFS

#### 5.1.1 ALTERNATIVES

##### 5.1.1.1 Produits alternatifs

Concernant l'utilisation de la cybutryne dans les peintures antifouling (nautisme et mariculture), il existe plusieurs alternatives, que ce soit l'utilisation d'autres biocides dans leur composition, l'utilisation de peintures sans biocides ou bien des technologies nouvelles (CIPR, 2002). En revanche, les alternatives à la cybutryne dans ses utilisations comme revêtement extérieur ne semblent pas être couvertes par la littérature.

##### ❖ Peintures antifouling renfermant des biocides autres que la cybutryne :

Il existe des peintures qui ont pour effet un « autopolissage » (« Self-Polishing-Copolymers » ou SPC). Les éléments actifs liés chimiquement se dégagent de la matrice de peinture dans le cadre d'un processus contrôlé. Il s'agit des produits suivants (IMO, 1999) :

- Systèmes à base d'acrylate de cuivre ;
- Systèmes de copolymères échangeurs d'ions ;
- Systèmes à base de méthacrylate de silane.

Les principales matières actives sont les composés de cuivre ou de zinc qui, par réaction chimique de la matrice copolymère, se dégagent de manière contrôlée, combinés à des biocides annexes (ex. le DCOL Sea Nine 211TM ou le pyrithione zinc) qui sont ajoutés en vrac. Les SPC sont principalement utilisées en milieu marin. Les biocides organiques utilisés pour ces peintures seraient plus facilement dégradables que la cybutryne et par conséquent plus avantageux. Cependant vu la persistance du cuivre, ils ne sont pas inoffensifs (CIPR, 2002).

La société Ecosea propose par exemple un produit antifouling Cuprotect® (<http://www.eco-sea.com/Cuprotect/Cuprotect%C2%AE.html>) aussi bien utilisable pour la protection des bateaux (plaisance ou commerciaux) que dans la mariculture. Ce produit utilise les propriétés du cupronickel (alliage cuivre-nickel) qui offre une très bonne résistance au biofouling et une durabilité intéressante. Il ne diffuserait par ailleurs que très peu d'ions cuivre sur des périodes très longues.

La consultation du site internet « Plaisance écologique » (<http://seme.cer.free.fr/plaisance/index.php>) a permis d'identifier, par exemple, des solutions à base de cuivre. Ce métal constitue le principe actif des 3 produits présentés ci-dessous :



# CYBUTRYNE

- **Le coppercoat** : c'est la combinaison d'une résine époxy avec de la poudre de cuivre très fine en forte concentration (2 kg par litre de résine). Au contact de l'eau, la poudre de cuivre de surface protège la carène de la colonisation en s'oxydant. Le cuivre qui est emprisonné dans la résine époxy reste inerte jusqu'à ce qu'il soit petit à petit mis à nu lors des carénages annuels. C'est donc le sulfate de cuivre qui est le principal agent actif ; on le retrouve d'ailleurs dans la quasi-totalité des antifouling du marché.
- **Oceoprotec®** : il s'agit d'un revêtement anti-salissure à matrice dure constitué de résine époxydique bi-composant. La formulation de ce produit est conforme au programme REACH.
- **Le M300Antifouling** : il s'agit d'un antifouling à base de poudre de cuivre également, mais le liant est une résine polyester hybride spécifique. Cet antifouling est homologué en Grande-Bretagne (HSE N° 8685) et en Allemagne N° 35042).

## ❖ Peintures antifouling exemptes de biocides :

- Les peintures à base de silicone forment une couche fortement hydrofuge, caoutchouteuse qui, de par sa surface lisse, empêche les organismes de s'accrocher. L'inconvénient est que les peintures à base de silicone peuvent, à cause de leur consistance plus souple, être facilement endommagées (CIPR, 2002).
- Les peintures à base de téflon contiennent du polytétrafluoroéthylène. Elles forment un film mince et dur caractérisé par une surface très lisse et une tension superficielle réduite, empêchant par là même l'incrustation d'organismes (CIPR, 2002).
- Les revêtements à surface hydrovisqueuse gonflent dans l'eau et forment une couche souple qui empêche l'incrustation des organismes (couche autopolissante). Cette technique imite les mécanismes de défense naturels de certaines algues ou de poissons qui se protègent de l'incrustation par une sécrétion muqueuse (CIPR, 2002).
- Les revêtements durs se basent sur une peinture d'apprêt en résine époxy. On peut également utiliser des revêtements en polyuréthane. Ils n'ont certes pas d'effet inhibiteur sur l'incrustation, mais semblent constituer une protection efficace en relation avec les procédés de nettoyage mécaniques (CIPR, 2002).
- Les revêtements auto-érosifs. Le comportement des revêtements sous-marins auto-érosifs exemptes de biocides est similaire à celui des peintures antifouling SPC : la molécule polymère hydrolyse au contact de l'eau et la couche supérieure de peinture se détache avec les organismes qui s'y sont accrochés. Lorsque le revêtement est auto-érosif, la couche supérieure de peinture s'écaille sous l'effet des sollicitations physiques. Ceci ne fonctionne que si le bateau se déplace. Lors de périodes d'immobilisation assez longues, la peinture perd son effet et les macroinvertébrés peuvent se coller durablement sur la coque (CIPR, 2002).

# CYBUTRYNE

Il existe également une série de nouveaux traitements antifouling dont la formulation vise à créer une surface lisse sur laquelle les organismes aquatiques ne peuvent adhérer. Le "Pearling" en est un exemple : développé par le laboratoire Simab depuis 2008, cet anti-fouling s'est basé sur la constatation que les coquilles d'huitres mortes immergées n'étaient pas colonisées de la même façon côté externe et côté nacré. Les chercheurs ont voulu ainsi créer un antifouling sur les mêmes bases physico-chimiques que la nacre.

## ❖ Les nanotechnologies :

Les revêtements issus de la nanotechnologie possèderaient des propriétés antifouling intéressantes, mais aucune étude disponible dans la littérature ne permet d'en apprécier les enjeux environnementaux. On peut cependant noter que ces revêtements ne contiennent pas de biocides.

La société Nanoprotex (<http://www.nanoprotex.ca/en/gelcoat.html>) propose un produit scellant NANO (issu de la nanotechnologie) à base d'eau est composé de 2 traitements. Le traitement A sert à donner une protection de base ultra dure et à boucher les micropores du Gel Coat<sup>14</sup>. Le traitement B sert à procurer une excellente résistance contre l'adhésion des algues et des pollutions marines tout en procurant à la coque du bateau une haute protection contre les égratignures.

La société Ross Nanotechnology a développé un revêtement super-hydrophobe<sup>15</sup> appelé Neverwet (<http://www.neverwet.com/index.php>). Initialement développé pour des applications médicales antibactériennes, ce produit possèderait des propriétés antifouling très intéressantes du fait de son caractère super-hydrophobe.

## 5.1.2 ASPECTS ECONOMIQUES DES ALTERNATIVES

La consultation du site internet « Plaisance écologique » (<http://seme.cer.free.fr/plaisance/index.php>) permet d'appréhender l'aspect économique des trois produits présentés précédemment ainsi que du pearling :

- **Coppercoat** : son cout de revient est estimé à environ 27 € du m<sup>2</sup> (en le faisant soi-même) ;
- **Oceoprotec®** : son cout de revient est important (pas de donnée chiffrée), ce qui s'explique par le nombre d'opérations et de produits mis en œuvre et par le fait que ce produit ne peut être appliqué que par un centre agréé. Cela étant, en s'affranchissant de l'opération

<sup>14</sup> Gel coat : matériau à base de résine thermodurcissable, utilisé pour fournir une haute finition de la surface visible d'un matériau composite souvent composé de fibres variées. De nombreux bateaux sont fabriqués avec du gel coat.

<sup>15</sup> Super-hydrophobe : caractérise une surface dont les angles de contact avec l'eau sont supérieurs à 150°

# CYBUTRYNE

annuelle, voire bi-annuelle de carénage, le propriétaire réalise des économies importantes. Par ailleurs la qualité de glisse du bateau permet de réduire le budget carburant de 9 à 25 % ;

- **M300Antifouling** : son cout de revient est estimé à 199 € TTC pour 2,25 kg (permet de traiter de 5 à 6 m<sup>2</sup> de carène) ; soit environ 40 € du m<sup>2</sup> ;
- **Pearling** : le prix de ce produit est de 55 € en 0,75 litre, 135 € en 2,5 litres, soit environ 27 € du m<sup>2</sup>). Bien que peu cher, ce produit ne garantit une protection que d'un an ;

A titre de comparaison, le prix de revient d'une peinture antifouling à base d'Irgarol est d'environ 25 € du m<sup>2</sup> (<http://www.villeneuve-marine.fr/index.html>).

Aucune étude ou rapport récents ne permettent d'évaluer les aspects économiques des autres alternatives citées précédemment.

## 5.1.3 CONCLUSION SUR L'ÉVALUATION DES ALTERNATIVES

Aujourd'hui les produits antifouling les plus répandus contiennent du cuivre comme biocide minéral. Ils sont majoritairement utilisés du fait de leur prix relativement bas mais ils ne représentent pas une solution écologique au long terme. De nombreux nouveaux produits sont développés et une partie d'entre eux ne contient plus de biocides, mais il est difficile d'évaluer leurs performances et leurs enjeux économiques à travers la littérature actuelle.

La principale motivation de développement des alternatives semble être économique, car une meilleure peinture antifouling permet de réduire les consommations de carburant. Pour ce qui concerne l'utilisation de la cybutryne dans les peintures de revêtement de façades extérieures, les motivations ne sont pas les mêmes ce qui explique peut-être les différences de développement des alternatives entre les deux secteurs d'utilisation.

## 5.2 TRAITEMENT DES REJETS INDUSTRIELS

Aucune donnée n'a été trouvée.

## 5.3 TECHNOLOGIES EMERGENTES DE RÉDUCTION DES ÉMISSIONS

Concernant l'utilisation de la cybutryne dans les peintures de protection de coques de bateaux, une solution technique différente est proposée sur le site internet « Plaisance écologique » (<http://seme.cer.free.fr/plaisance/index.php>).

Il s'agit d'une solution de protection : le pare-fouling qui consiste à installer sur la partie immergée de la coque une sorte de bâche-liner, suspendue au moyen d'œillets au garde corps par des boots.

# CYBUTRYNE

Le procédé est fondé sur un principe simple : plutôt que d'utiliser un biocide pour tuer les organismes marins, on met une barrière entre eux et la coque. Cette technologie est composée :

- D'un film immergé constitué d'un plastique co-extrudé hydrophobe ;
- D'un film interne noir pour garantir l'opacité et de plus hydrophobe ;
- D'un film externe bleu formulé spécialement pour améliorer l'anti-accrochage, l'hydrophobie, la résistance aux UV et faciliter son nettoyage avec des additifs bio-sourcés.

C'est la pression de l'eau qui plaquera le pare-fouling contre la coque. Les algues et coquillages viendront se fixer sur le pare-fouling plutôt que sur la carène.

Le prix de cet équipement est de 1 330 € TTC pour un pare-fouling de 10 m.

Il est important de préciser que la littérature à ce sujet ne fait pas état de l'emploi de cette nouvelle technologie pour les bateaux de grande taille (au-delà de 10 m).

# CYBUTRYNE

## 6 CONCLUSION

La cybutryne est une substance organique d'origine exclusivement anthropique. Cette substance est utilisée pour ses propriétés algicides comme biocide dans différents produits. Les principales applications sont : les peintures de protection pour les coques de bateaux, les produits antifouling pour la mariculture et les peintures ou crépis pour la protection des façades de bâtiments.

La mise sur le marché de produits biocides de nombreux pays, dont la France, est bien réglementée. Certains pays ont par ailleurs adopté des restrictions d'utilisation, ce qui tend à limiter la présence de ces substances dans l'environnement.

La cybutryne est persistante dans l'environnement ; elle se dégrade en un métabolite majoritaire également persistant. De ce fait, de nombreuses études font état de concentrations non négligeables dans l'environnement et principalement dans les eaux (eaux douces et/ou eaux marines) et les sédiments.

La principale source d'émission de cybutryne dans l'environnement est liée à son utilisation principale comme antifouling dans les peintures de protection des coques de bateaux. Les émissions de cybutryne dues à son utilisation dans les peintures ou crépis pour la protection des façades de bâtiments a également été mise en évidence et dénoncée.

La Commission Européenne a proposé, en janvier 2012, d'ajouter quinze substances chimiques à la liste des trente-trois polluants qui sont surveillés et contrôlés dans les eaux de surface de l'Union Européenne. Parmi ces quinze substances, figure la cybutryne pour son utilisation en tant que produit biocide du fait de sa persistance et de son caractère préoccupant pour l'environnement. Par ailleurs, des produits alternatifs se développent pour limiter voire supprimer les émissions de cybutryne. Les nouveaux produits développés sont généralement à base de cuivre ou alors font intervenir des matériaux dont les propriétés environnementales ne sont pas encore bien évaluées. Les motivations du développement de ces alternatives semblent principalement économiques, par la réduction de consommation de carburant, et ne concernent pas les autres applications de la cybutryne dont les alternatives sont beaucoup moins fournies.

# CYBUTRYNE

## 7 LISTE DES ABREVIATIONS

CE	Communauté Européenne
EPA	Environmental Protection Agency
IMO	International Maritime Organisation (OMI en français)
NQE	Norme de Qualité Environnementale
OSPAR	OSPAR Commission, protecting and conserving the North-East Atlantic and its ressources - Commission pour la protection et la conservation du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est et ses ressources
POP	Polluant Organique Persistant
SPC	Self Polishing Copolymers. Copolymères autopolissants en français
TBT	Tributylétain
UE	Union Européenne

# CYBUTRYNE

## 8 BIBLIOGRAPHIE

- Biselli S., Bester K., Hühnerfuss H. and Fent K. (2000). Concentrations of the Antifouling Compound Irgarol 1051 and of Organotins in Water and Sediments of German North and Baltic Sea marinas, *Marine Pollution Bulletin*. 40: 233-243.
- Becker van Slooten K. and Taradellas J. (1994). Accumulation, Depuration and Growth Effects of Tributyltin in the Freshwater Bivalve *Dreissena polymorpha* Under Field Conditions. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 13: 755-762.
- Ciba Specialty Chemicals Inc. (2004 a). Ciba® IRGAROL® 1051. Technical data sheet. Edition: 7.12.2004, Basel, Switzerland]
- Ciba Specialty Chemicals Inc. (2004 b). Ciba® IRGAGUARD® D 1071. Technical data sheet. Edition: 7.12.2004, Basel, Switzerland
- Ciba Geigy (1988) Irgarol 1051 ® in antifouling paints. Technical Information Bulletin quoted in Biselli S., Bester K., Hühnerfuss H. and Fent K. (2000) Concentrations of the Antifouling Compound Irgarol 1051 and of Organotins in Water and Sediments of German North and Baltic Sea Marinas. *Marine Pollution Bulletin* 40(3): 233-243
- CIPR, 2002. Commission Internationale pour la Protection du Rhin. Rapport de synthèse: Antifouling et circuits d'eaux de refroidissement. 11.10.2002.
- Commission Européenne. (2012a). "ESIS." European chemical Substances Information System from <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>.
- Commission Européenne (2012b). Proposal for a directive of the European Parliament and of the council - amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.
- Danish Environment and Energy (2000). Hull paint : Danish ban on Diuron and Irgarol. September 2000. Newsletter n° 1.
- Department for Environment, Food and Rural Affairs (2000). Annual Report 2000. Advisory Committee on Pesticides
- Ferrer I. and Barcelo D. (1999), Simultaneous Determination of Antifouling Herbicides in Marina Water Samples by On-Line Solid-Phase Extraction Followed by Liquid Chromatography- Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 854: 197-206.
- International Maritime Organisation (IMO). 1999: Marine Environment Protection Committee (MEPC). 43rd session, Agenda item 3: Harmful Effects of the Use of Antifouling Paints for Ships, Comparative assessment of TBT-free antifouling paints based on copper-acrylate systems and ion-exchange copolymer systems versus antifouling paints containing TBT, submitted by Germany, MEPC 43/Inf.19, 30 April 1999
- Iwao Omae (2003) General Aspects of Tin-Free Antifouling Paints. Omae Research Laboratories, 335-23, Mizuno, Sayama, Saitama, 350-1317 Japan
- KEMI (1992a). Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)- 4-(cyclopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine, Irgarol. National Chemical Inspectorate (KEMI). Solna, Suède.
- KEMI (1992b). Ecotoxicological evaluation of the antifouling compound 2-(tert-butylamino)- 4-(cyclopropylamino)-6-methylthio-1,3,5-triazine, Irgarol. Supplement 1. National Chemical Inspectorate (KEMI). Solna, Suède.
- Kemikalieinspektionen (2006) Besluts-PM Trilux 2007 F-1863-276-07
- Kemikalieinspektionen (1998) Antifoulingprodukter Fartyg .PM, 1998-10-20
- Kemi Rapport 2/06 (2006) Kemiska ämnen i båtbottnfärger - en undersökning av koppar, zink och Irgarol 1051 runt Bullandö marina 2004. ISSN 0284-1185
- Konstantinou I.K. and Albanis T.A. (2004) Review article, Worldwide occurrence and effects of antifouling paint booster biocides in the aquatic environment: a review. *Environmental International* 30: 235-248
- Lam K-H., Lei N., Tsang V.W.H., Cai Z.W., Leung K.M.Y., Lam M.H.W. (2009) A mechanistic study on the photodegradation of Irgarol-1051 in natural seawater. *Marine Pollution Bulletin*, 58 (2): 272-279

# CYBUTRYNE

- Liu D., Maguire R.J., Lau Y.L., Pacepavicius G.J., Okamura, H. and Aoyama I. (1997) Transformation of the new antifouling compound Irgarol 1051 by *Phanerochaete chrysosporium*. *Water Research* 31: 2363-2369
- NV Rapport 5799 (2008) Förslag till gränsvärden för särskilda förorenande ämnen. Stöd till vattenmyndigheterna vid statusklassificering och fastställande av MKN. Naturvårdsverket April 2008. ISBN 978-91-620-5799-2.pdf
- Okamura H., Aoyama I., Maguire J., Pacepavicius G.J. and Lau L. (1999) Photodegradation of Irgarol 1051 in water. *Journal of environmental science and health. Part B. Pesticides, food contaminants, and agricultural wastes* 34(2): 225-238
- Okamura H., Aoyama I., Takami T., Maruyama T., Suzuki Y., Matsumoto M., Katsuyama I., Hamada J., Beppu T., Tanaka O., Maguire R.J., Liu D., Lau Y.L. and Pacepavicius G.J. (2000) Phytotoxicity of the New Antifouling Compound Irgarol 1051 and a Major Degradation Product. *Marine Pollution Bulletin* 40 (9): 754-763
- Ollers S., Singer H.P., Fassler P. and Muller S.R. (2001). Simultaneous Quantification of Neutral and Acidic Pharmaceuticals and Pesticides at the Low-ng/l Level in Surface and Waste Water. *Journal of Chromatography*. 911: 225-234.
- Omae Iwao (2003). General aspects of Tin-Free Antifouling Paints. *Chemical Review* 2003. 103, 3431-3448
- Plagellat (2004). Origines et flux de biocides et de filters UV dans les stations d'épuration des eaux usées. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Thèse n° 3053
- Sakkas V.A., Lambropoulou D.A., Albanis T.A., (2002) Photochemical degradation study of Irgarol 1051 in natural waters: influence of humic and fulvic substances on the reaction. *J. Photochem. Photobiol. A* 147: 135-141.
- Sapozhnikova Y., Pennington P., Wirth E., Fulton M. (2009) Fate and transport of Irgarol 1051 in a modular estuarine mesocosm. *J. Environ. Monit.* 11: 808-814
- Thomas K.V., Blake S.J. and Waldock M.J. (2000), Antifouling Paint Booster Biocide Contamination in UK Marine Sediments, *Marine Pollution Bulletin*, 40: 739-745
- Tolosa I. and Readman J.W. (1996). Simultaneous Analysis of the Antifouling Agents: Tributyltin, Triphenyltin and IRGAROL 1051 in Marina Water Samples. *Analytica Chimica Acta*. 335: 267-274.
- UBA Umweltbundesamt (2010) Irgarol-Screening and Monitoring in Germany (2005-2008). Berlin, unpublished data.
- Umweltbundesamt (2010) Zusammenstellung des Umweltbundesamtes nach Angaben der Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA), Umweltbundesamt, Berlin (unpublished)
- United States EPA (2010). Irgarol summary document: Registration Review, Environmental Protection Agency. Initial Docket March 2010
- Washington department of ecology, 2011. AQUATIC ANTIFOULING FACT SHEET. From: <http://agr.wa.gov/Pestfert/docs/AquaticAntifoulingFactSheet.pdf>
- Woldegiorgis A., Remberger M., Kaj L., Green J., Ekheden Y., Pal Cousins A., Brorström-Lundén E., Dye C., Aspmo K., Vadset M., Schlabacj M. and Langford K. (2007) Results from the Swedish Screening Programme 2006. Subreport 3: Zink pyrithione and Irgarol 1051. IVL B1764 September 2007