



Internationale Kommission zum Schutz des Rheins  
Commission Internationale pour la Protection du Rhin  
Internationale Commissie ter Bescherming van de Rijn

## **Rapport de synthèse**

### **Antifoulings et circuits d'eaux de refroidissement**

11.10.2002

Coblence, le 4.11.2002

## **Préface**

Le Groupe de travail C (Emissions) de la Commission Internationale pour la Protection du Rhin est chargé de déterminer les émissions de substances dans le bassin du Rhin et de proposer des mesures visant à réduire ces apports. Plusieurs rapports nationaux sur la réduction des biocides non agricoles ont été élaborés entre 1998 et 2000 ; ils présentent la situation pour ce groupe de substances sur les parties nationales du bassin du Rhin. Le cercle d'experts Cb nouvellement mis en place a été chargé de traiter les volets 'antifouling' et 'circuits d'eaux de refroidissement'. Le cercle d'experts 'Antifouling et eaux de refroidissement' doit tout d'abord élaborer un rapport de synthèse qui servira de base à des recommandations. Le présent rapport est ce rapport de synthèse subdivisé en deux volets : A (antifouling) et B (circuits d'eaux de refroidissement). Le rapport de synthèse a été élaboré avec la participation des ONG admises au sein de la CIPR.

<b>Sommaire</b>	<b>Page</b>
<b>Volet A : Antifoulings</b>	<b>5</b>
<b>Introduction</b>	<b>6</b>
<b>A 1 Description et domaines d'application des antifoulings</b>	<b>7</b>
<b>A 2 Propriétés de dissipation des antifoulings</b>	<b>9</b>
2.1 Free-association Antifouling Paints (FAP)	9
2.2 Self Polishing Copolymere (SPC)	9
<b>A 3 Subdivision des peintures et méthodes antifoulings</b>	<b>10</b>
3.1 Peintures antifoulings renfermant des biocides	10
3.1.1 Produits anti-salissures au TBT (navires maritimes)	10
3.1.2 Produits anti-salissures exempts de TBT	11
3.1.2.1 « Véritables » produits de remplacement (sur la base de SPC)	11
3.1.2.2 Autres produits de remplacement sur la base de FAP	12
3.1.2.3 Biocides naturels	12
3.2 Peintures et techniques antifoulings exemptes de biocides	12
3.3 Aspects économiques	15
3.4 Produits antifoulings contenant des HPA	15
<b>A 4 Production</b>	<b>16</b>
<b>A 5 Emissions dues à l'utilisation d'antifoulings</b>	<b>17</b>
<b>A 6 Situation juridique</b>	<b>18</b>
6.1 Règlements internationaux	18
<b>A 7 Conclusions</b>	<b>20</b>
<b>Bibliographie sur les antifoulings</b>	<b>21</b>

<b>Volet B : circuits d'eaux de refroidissement</b>	<b>25</b>
<b>B 1 Description technique des circuits de refroidissement</b>	<b>26</b>
<b>B 2 Eaux usées issues des circuits de refroidissement</b>	<b>27</b>
2.1 Eaux usées produites par les circuits ouverts de refroidissement	28
2.2 Eaux usées produites par les circuits semi-ouverts et les circuits fermés de refroidissement	29
<b>B 3 La BAT Reference Note « Systèmes industriels de refroidissement »</b>	<b>29</b>
<b>B 4 Biocides dans les circuits de refroidissement</b>	<b>32</b>
4.1 Composés inorganiques du chlore et du brome	32
4.2 Séparateurs du chlore et du brome	33
4.3 Séparateur de l'ozone et de l'oxygène	33
4.4 Biocides non oxydants	34
<b>B 5 La directive communautaire 98/8/CE sur les biocides</b>	<b>36</b>
<b>B 6 Surveillance des biocides dans les rejets d'eaux de refroidissement</b>	<b>37</b>
<b>B 7 Conclusions</b>	<b>41</b>
<b>Bibliographie sur les circuits de refroidissement</b>	<b>43</b>
<b>Annexe B 1 :</b> Matières actives biocides dans le domaine des eaux refroidissement – propriétés écotoxicologiques	45
<b>Annexe B 2 :</b> Dosage de biocides sélectionnés dans les circuits de Refroidissement	51
<b>Annexe B 3 :</b> Estimation des quantités utilisées (teneur en matière active uniquement) de quelques biocides dans les eaux de refroidissement en kg/a	52

**Volet A**

**Antifouling**

## Introduction

Le présent rapport fait état des principales substances antifoulings utilisées hier et aujourd'hui et de leurs applications, leur efficacité et leur impact sur l'environnement.

*Les antifoulings qui sont utilisés dans la navigation maritime et la navigation de plaisance, sont quasiment inexistantes dans la navigation intérieure.*

*Comme toute la flotte maritime applique les antifoulings, on peut s'attendre à une forte incidence des effets néfastes de ces produits dans les ports maritimes et des voies d'eau qui les relient à la mer. Tel sera notamment le cas pour les embouchures du Rhin et le port de Rotterdam.*

*Seul les caboteurs et les bateaux fluviaux-maritimes ont accès au fleuve et à ses ports intérieurs. Comme l'hydraulicité du Rhin ne permet qu'une pénétration très limitée de l'arrière-pays desservi par le Rhin par ce type de navigation, leur impact semble faible.*

*Dans la navigation intérieure, le problème constitué par l'incrustation des microorganismes, des plantes et des animaux se ne pose pas. Les bateaux de commerce ne sont parfois dotés que d'un revêtement anti-corrosif appliqué sur la coque (voir chapitre 3.4). Parfois aucun revêtement n'est prévu (fond de cale extérieur).*

*A l'opposé des navires de commerce, les bateaux de plaisance ont presque toujours une peinture aux antifoulings.*

Les antifoulings renferment souvent des composés cuprifères et des composés de tributylétain.

Au cours des dernières années, l'objectif de référence fixé pour le cuivre dans le bassin du Rhin n'a pas été atteint ; il a même été sensiblement dépassé.

Bien que le cation de tributylétain (TBT) soit interdit en Europe pour les bateaux d'une longueur < 25 m et que son utilisation soit également interdite p.ex. en Allemagne pour les bateaux circulant principalement dans des eaux continentales, le présent rapport porte également sur cette substance posant problème du point de vue de l'environnement. En mer, l'utilisation de TBT n'est pas encore formellement interdite jusqu'à l'entrée en vigueur de la convention internationale de l'OMI (Organisation Maritime Internationale) sur l'interdiction de peintures antisalissures contenant du tributylétain. Conformément aux décisions de l'OMI, l'utilisation d'antifoulings contenant du TBT ne doit plus être permise à compter du 1.01.2003. Ces peintures représentent dans le monde entier env. 75 % des antifoulings utilisés. Le TBT est une substance très toxique, à effet endocrinien, que l'on mesure encore régulièrement dans l'eau et les sédiments de lacs et de rivières. Au cours des dernières années, les valeurs mesurées pour le TBT dans le bassin du Rhin étaient proches de l'objectif de référence.

Dans le cadre de la mise en oeuvre de la directive cadre 'Eau', le TBT a été désigné substance dangereuse prioritaire avec un potentiel de danger extrêmement élevé.

Les revêtements goudronnés sur les anciens navires fluviaux et sur les embarcadères, appliqués aux fins de conservation, peuvent entraîner une pollution par les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA). Au cours des dernières années, les valeurs mesurées pour la somme des HPA et pour le benzo(a)pyrène dans le bassin du Rhin étaient également proches des objectifs de référence.

Les HPA ont également été classés substances dangereuses prioritaires.

Bien que les mesures susmentionnées aient été engagées, il reste beaucoup à faire dans le domaine des antifoulings.

## A 1 Description et domaines d'application des antifoulings

### Définition

Les antifoulings sont des substances et des préparations apposées sur les coques des bateaux et les ouvrages hydrauliques pour empêcher l'incrustation des microorganismes, des plantes et des animaux.

### Description des problèmes

L'habitat naturel de nombreux organismes présents dans l'eau est le substrat dur. C'est pourquoi ils se collent ou s'accrochent sur les coques des bateaux, les ouvrages sous-marins, les nasses, les filets, les balises, etc. Surtout les algues, les coquillages et les balanes y forment une couche prononcée (appelée 'fouling'). Au bout de peu de temps, on voit apparaître sur la coque extérieure des navires un mince film composé de protéines et d'autres nutriments à la base des bactéries et des organismes unicellulaires. Leurs déjections visqueuses peuvent augmenter de 10 % l'hydrodynamique. Viennent ensuite les algues, les vers et les champignons qui servent à leur tour de nourriture aux coquillages, mollusques et au varech. Le fouling peut entraîner au bout de 6 mois une augmentation de poids de 150 kg/m<sup>2</sup>. Pour un grand paquebot avec une surface de 40.000 m<sup>2</sup> au-dessous de la ligne d'eau, ceci correspond à un poids supplémentaire de 6000 t (Haak, 1996 ; Stachel & Krinitz, 1999 ; Nehring, 2000).

Les processus de fouling peuvent par ailleurs renforcer la corrosion de la coque. Outre l'augmentation de poids, l'incrustation provoque une augmentation de la rugosité superficielle et de la résistance hydraulique, ce qui a pour conséquence soit une perte de vitesse, soit une surconsommation d'énergie. Cette situation engendre non seulement des coûts plus élevés pour les compagnies de navigation, mais aussi une consommation de ressources naturelles (combustibles fossiles) et des rejets plus importants, p.ex. de CO<sub>2</sub> (Stachel & Krinitz, 1999 ; Nehring, 1999).

L'incrustation sur la coque des bateaux a également pour effet l'introduction d'espèces néozoaires. Cependant, l'incrustation supposant généralement une solide adhérence à la coque, les espèces allogènes ne peuvent s'introduire dans le nouveau milieu que si des spécimens vivants se détachent de la coque ou si des larves ou des spores sont libérées dans l'eau. Ceci n'étant possible que sous certaines conditions, cette voie d'apport est nettement moins importante que celle de l'introduction par les eaux de lest. Une telle tendance est encore intensifiée par l'utilisation de peintures antifoulings efficaces. On peut donc affirmer que la principale voie d'introduction d'espèces allogènes est celle due à l'échange d'eaux de lest. Dès l'Antiquité déjà, on goudronnait les bateaux ou on utilisait des plaques en plomb et en cuivre pour protéger les bateaux de l'incrustation et de la piqure des vers. Avec l'introduction de bateaux à moteur en fer suite à la révolution industrielle, le cuivre et le fer ont formé dans l'eau salée un élément galvanique renforçant la corrosion. En quête d'alternatives, on a testé différents matériaux tels que le liège, le ciment, le caoutchouc et même le papier jusqu'à ce qu'apparaissent les peintures au 20<sup>ème</sup> siècle. La matrice de base (peinture support) renfermait une substance toxique qui se dissolvait au fil du temps et empêchait ainsi l'incrustation (Bertram, 2000 ; Nehring, 2000).

Les premières peintures anti-salissures étaient à base de composés cuprifères. Aujourd'hui encore, on utilise de l'oxyde cuivreux, du thiocyanate de cuivre, du sulfate de cuivre, du résinate de cuivre, du naphthénate de cuivre et du cuivre sous forme métallique. Les peintures organoétains ont apparu dans les années 40 et 50. Les plus répandues aujourd'hui sont les peintures à base de tributylétain (en anglais : tributyltin, TBT). Parallèlement au cuivre et au TBT, les peintures antifoulings utilisées contenaient également des biocides organiques comme le DDT, la strychnine, l'aldrine, la dieldrine ou des composés de métaux lourds hautement toxiques tels que les complexes de mercure, d'arsenic ou d'organoplomb (Bertram, 2000 ; OMI, 1999).

Env. 180 composés biocides dans les produits antifouling sont déclarés auprès de l'European Chemicals Bureau ECB (ECB, 2001). A l'heure actuelle, on ne compte cependant qu'une vingtaine de produits biocides actifs réellement utilisés. Outre les composés de cuivre et de tributylétain bien connus, on utilise différents autres biocides comme matière active et pour renforcer l'effet des produits (ce que l'on appelle les agents amplificateurs – 'booster'). On peut citer par exemple le diuron (dérivé urétique), l'Irgarol (une triazine), le DCOI Sea Nine 211<sup>TM</sup> (une isothiazoline) ainsi que le pirithion de cuivre et de zinc; viennent s'y ajouter en faibles quantités le Captan, le Folpet, le zinèbe, le manèbe, le pentachlorophénol ou la pyridine. Certains de ces composés sont également contenus dans les produits phytosanitaires. Les produits goudronneux sont également employés pour inhiber l'incrustation (OMI, 1999). Environ 300 antifouling exempts de TBT étaient autorisés en l'an 2000 dans le Royaume-Uni (Pesticides Safety Directorate, 2000).

Dans le milieu marin, l'incrustation est souvent nettement plus prononcée que dans les eaux continentales, ce qui est entre autres dû à la composition des espèces marines (balanes, coquillages). Le renouvellement de la peinture anti-salissure est une opération onéreuse (temps d'immobilisation des bateaux). Les compagnies de navigation utilisent donc en priorité des antifouling dont l'effet est adapté aux différents intervalles de mise en cale sèche. Ces intervalles varient en fonction du type de navire et de son utilisation. Aujourd'hui, seuls 10 à 15 % des bateaux sont mis en cale sèche tous les 5 ans ; tous les autres le sont à des intervalles plus courts, parfois même annuels.

Dans les eaux continentales, l'incrustation est en général moins prononcée et peut être retirée plus facilement. Dans la navigation fluviale, on n'utilise parfois que des revêtements anti-corrosion pour les navires de commerce ; dans la navigation sportive et de plaisance, les peintures antifouling sont généralement renouvelées tous les ans. Cependant, si les navires marchands circulent également parfois dans les eaux côtières ou en pleine mer, le pourcentage de bateaux ayant une couche de peinture aux antifouling augmente alors sensiblement.



## A 2 Propriétés de dissipation des antifoulings

En ce qui concerne la dissipation des substances, on distingue deux types de peintures antifoulings indépendamment des composants biocides :

### A 2.1 Free-Association Antifouling Paints (FAP)

Les composants biocides ne sont pas liés chimiquement à la matrice, de sorte que le taux de diffusion est très élevé au début et baisse sensiblement au bout de quelques semaines : on parle donc d'un dégagement « incontrôlé ».

En regard de l'efficacité baissant rapidement et des mauvaises qualités mécaniques de ce type de peinture, l'épaisseur de la couche est limitée et résiste au plus pendant deux ans. Avant de passer une nouvelle couche, l'ancienne couche de peinture doit être complètement décapée (Stachel & Krinitz, 1999).

Une autre forme de Free-Association Antifouling Paints est celle des peintures dites ablatives, auto-écaillantes ou encore auto-érosives (on les appelle également souvent à tort autopolissantes, de l'anglais self-polishing). Ces peintures peuvent se maintenir jusqu'à 3 ans et sont moins onéreuses que les peintures autopolissantes. En revanche, on ne peut pas les recouvrir d'une nouvelle couche de peinture comme ces dernières et leur diffusion de biocides est moins contrôlée.

### A 2.2 Self Polishing Copolymere (SPC)

La matière active biocide est chimiquement liée à la matrice et se dissout lentement et régulièrement couche par couche par le biais de l'hydrolyse pendant la navigation. On a ici un rejet contrôlé et en petites quantités dans le milieu.

L'incrustation sur la coque du bateau est empêchée d'une part par l'effet toxique du biocide utilisé et d'autre part par le « processus d'écaillage » de la peinture (Stachel & Krinitz, 1999).

Les avantages de la peinture SPC par rapport à FAP sont les suivants :

- Meilleures qualités antifoulings
- Très bonnes qualités mécaniques, ce qui permet de passer une couche deux fois plus épaisse
- Résistance de la peinture pendant 5 ans et plus (en fonction de l'épaisseur de la couche)
- La surface autopolissante de la peinture réduit le frottement
- On peut passer une nouvelle couche de peinture sur l'ancienne, il n'est plus nécessaire d'investir temps et argent pour décapier l'ancienne couche de peinture.

Les peintures SPC permettent de réduire la consommation de carburant et les émissions en résultant ; par ailleurs, les intervalles plus longs entre les immobilisations des bateaux et les frais moindres de temps de travail et de peinture permettent également aux compagnies de navigation de faire des économies (Stachel & Krinitz, 1999 ; OMI, 1999 ; Nehring, 2000).

Dans la navigation sportive, on utilise des FAP ainsi que des peintures auto-érosives perfectionnées issues des FAP. Ces peintures sont souvent appelées à tort autopolissantes (voir plus haut). En navigation sportive, les bateaux sont généralement repeints chaque année et les peintures n'ont donc pas à être aussi résistantes que les SPC.

## A 3 Subdivision des peintures et méthodes antifouling

Pour ce qui est des composants, on distingue les **peintures anti-salissures renfermant des biocides** et les **peintures exemptes de biocides**.

### A 3.1 Peintures antifouling renfermant des biocides

#### A 3.1.1 Produits anti-salissures au tributylétain (TBT)

Les peintures pour bateaux à base de tributylétain ne peuvent plus être utilisées que sur les bateaux maritimes jusqu'au 01.012003. Du fait de leur grande efficacité, elles occupent la part la plus importante dans les produits antifouling utilisés en milieu marin.

Le TBT est hautement toxique et est considéré comme « un pesticide universel ». Dans l'eau, la plupart des dérivés organoétains se dissocient en un cation d'alkyle (ou d'aryle)<sub>n</sub> Sn et en un anion inorganique. Le TBT qui est stable et persistant n'est décomposé qu'assez lentement en dibutylétain (DBT), de courte vie et instable, métabolisé à son tour en monobutylétain (MBT), stable mais moins toxique. Les composés organoétains sont très liés aux matières en suspension et aux sédiments (log P<sub>ow</sub> pour TBTO = 3,2 – 3,8). Dans la colonne d'eau, on observe seulement de faibles concentrations. Des résidus de TBT peuvent être remis en suspension par désorption ou remobilisation des sédiments ou biotes (Umweltbundesamt, 1997).

Le facteur de concentration biologique (FCB) est d'environ 10.000 pour les invertébrés filtreurs ; il varie entre 600 et 30.000 pour les bactéries et le phytoplancton.

A des concentrations entre 10 et 20 µg/kg de matière sèche dans les sédiments ou de 0,5 ng/l dans le corps aqueux, le TBT provoque des dommages chroniques sur la faune aquatique. L'effet le plus connu et le plus sensible du TBT est le phénomène « imposexe » sur les femelles de gastéropodes gonochoristes ; ce phénomène a entre-temps été observé sur plus de 120 espèces marines. A un stade avancé, les femelles deviennent stériles, ce qui peut entraîner le déclin local de toute une population (Nehring, 2000). Le tributylétain est essentiellement utilisé sous forme de TBTO (oxyde de tributylétain) ; on trouve également de faibles quantités de TBTB (benzoate de tributylétain), de TBTN (naphténate de tributylétain) et de TBTL (linoléate de tributylétain). On utilisait autrefois également des composés de triphénylétain (TPT).

On dispose de nombreuses données mesurées sur les concentrations de TBT dans les sédiments marins et limnétiques ainsi que dans différents organismes aquatiques (voir Annexe A 1 'Présence de TBT dans le milieu'). Elles montrent que l'utilisation de TBT dans ce secteur entraîne une forte accumulation dans les ports, les docks et sur les lignes de navigation très fréquentées.

Les peintures au **TBT** contiennent, outre du TBT, également du **cuivre** et en général d'autres **matières biocides**, le plus souvent organiques, qui sont ajoutées comme agents renforçateurs (« booster »). Les principaux sont indiqués ci-dessous (Pesticides Safety Directorate, 1999):

- Irgarol 1051 (2-méthylthio-4-tert-butylamino-6-cyclopropylamino-s-triazine)
- Thirame (disulfide, bis(diméthylthiocarbonyl))
- Zinèbe (polymère d'éthylène de zinc, bis(dithiocarbamate))
- Manèbe (polymère d'éthylène de manganèse, bis(dithiocarbamate))
- Zirame (zinc, diméthylidithiocarbamate)
- Diuron (urée de dichlorophényl-diméthyl)
- 4,5-dichloro-2-n-octyl-4-isothiazoline-3-on (= DCOI), p.ex. *Sea Nine 211™*
- Pyrithione zinc
- Zinc (métallique)
- Naphténate de zinc

Le cuivre et les agents renforçateurs susmentionnés sont toxiques et souvent peu biodégradables. Lors de l'utilisation d'antifouling au TBT, ils constituent une source de pollution supplémentaire pour l'environnement (OMI, 1999).

### **A 3.1.2 Produits anti-salissures exempts de TBT**

Les peintures antifouling exemptes de TBT renferment en général comme principal biocide un composé cuprifère combiné aux biocides annexes susmentionnés. La caractéristique déterminante des composés exempts de TBT est l'absence de composants triorganoétains extrêmement toxiques et agissant sur le système endocrinien.

Les peintures sans organoétains, utilisées jusqu'à présent, sont en grande partie des 'free-association Antifouling Paints' (FAP). Le taux de diffusion est très élevé au début et baisse fortement au bout de quelques semaines, de sorte que l'on peut parler d'un apport « incontrôlé ». L'efficacité de ces produits ne pouvant être comparée avec celle des peintures antifouling autopolissantes au TBT, elles ne représentent pas une alternative par rapport à ces dernières (Umweltbundesamt, 2000b). En raison de leur faible prix comparé aux SPC contenant du TBT, les peintures auto-érosives perfectionnées sont souvent utilisées aux endroits moins exposés aux sollicitations, comme les fonds plats par exemple.

#### **A 3.1.2.1 « Véritables » produits de remplacement sur la base de SPC**

Il existe entre-temps des produits de remplacement acceptables pour les peintures au TBT, dont l'efficacité est comparable à celle des antifouling renfermant du TBT ; ces peintures ont pour effet un « autopolissage » (« Self-Polishing-Copolymers » – SPC) ; leur diffusion contrôlée est comparable à celle des SPC au TBT (OMI, 1999 ; Stachel & Krinitz, 1999). 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 (OMI, 1999 – MEPC 43/inf. 19) :

- **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, p.ex. le DCOL *Sea Nine 211<sup>TM</sup>* ou le pyrithione zinc qui sont ajoutés en vrac. Les SPC sont principalement utilisées en milieu marin.

Les peintures au TBT tout comme celles exemptes de TBT contiennent du cuivre comme composant biocide de même que des biocides organiques et inorganiques comme agents amplificateurs (« booster »). Les taux de dissipation de cuivre des peintures antifouling autopolissantes exemptes de TBT ne sont que légèrement supérieurs à ceux des peintures antifouling autopolissantes contenant du TBT. La plupart des cobiocides organiques qui sont utilisées dans les produits antifouling SPC au TBT et dans les 'Free-association Antifouling Paints' (FAP) ne sont pas facilement bio-dégradables. A l'opposé, les cobiocides des SPC à base de cuivre, p.ex. le pyrithione zinc et la DCOL *Sea Nine<sup>TM</sup>*, subissent une dégradation primaire rapide liée à une baisse sensible de la toxicité (OMI, 1999).

Etant donné que les SPC au TBT et les SPC cuprifères exemptes de TBT contiennent du cuivre et des cobiocides organiques, les cobiocides des SPC cuprifères étant toutefois soumis à une rapide dégradation primaire, les peintures exemptes de TBT sont considérées comme moins nocives du fait de l'absence du TBT et de ses propriétés endocriniennes.

Vu la persistance du cuivre, ils ne sont toutefois pas inoffensifs. Ils devraient être considérés comme une solution provisoire jusqu'à ce que des produits exempts de biocides ou du moins des antifoulings à base de biocides organiques qui satisfont aux tests de dégradabilité (ready biodegradability ; OCDE 301 A-F) soient disponibles sur le marché.

Du point de vue environnemental, les produits de remplacement du TBT doivent être considérés comme nettement plus avantageux que les antifoulings au TBT. Ces résultats ont été confirmés par des comparaisons entre les SPC au TBT et les SPC exempts de TBT (pyrithione zinc/TBT et DCOI (*Sea Nine 211<sup>TM</sup>*)/TBT). Le cuivre n'a pas été intégré à l'évaluation, étant donné qu'il peut également être contenu dans des antifoulings au TBT à des taux comparables (OMI, MEPC43/INF.19, 1999).

#### **A 3.1.2.2 Autres produits de remplacement sur la base de FAP**

On trouve des peintures antifoulings sous forme de Free Associating Paints (FAP), dans lesquelles le TBT est remplacé par d'autres biocides organiques, p.ex. les s-triazines (Irgarol), les dérivés urétiques (diuron) ou les dithiocarbamates, utilisés jusqu'ici uniquement comme agents toxiques annexes/agents amplificateurs. Ces peintures antifoulings sont moins efficaces que les SPC. Leurs matières actives sont difficilement dégradables à persistantes. Elles ne peuvent donc pas être considérées comme des options acceptables.

Dans le domaine de la navigation de plaisance, on utilise différentes « formulations maison ». Certains propriétaires de yachts mélangent des antibiotiques à leurs peintures sous-marines. Selon les experts de la médecine de l'environnement, ces pratiques ne constituent pas seulement un apport totalement superflu de médicaments dans les eaux mais peuvent également favoriser la formation de germes résistants aux antibiotiques (Mrasek, 2000).

#### **A 3.1.2.3 Biocides naturels**

Les substances présentes dans la nature et les extraits de plantes et d'animaux marins (p.ex. les algues et les spongiaires) qui empêchent la colonisation d'autres organismes et servent de protection face aux prédateurs sont analysées afin de déterminer leur efficacité dans des peintures conventionnelles. On travaille actuellement sur la synthétisation de ces biocides biogènes et leur intégration dans une matrice SPC pour dissipation contrôlée dans le milieu (Umweltbundesamt, 1997).

Les substances végétales terrestres telles que les essences de girofle ou de thym sont également analysées afin de déterminer si elles peuvent être utilisées comme biocides naturels dans les peintures antisalissures.

### **Résultats intermédiaires**

Pour une utilisation à grande échelle dans la navigation maritime, les seules alternatives véritables aux SPC au TBT sont actuellement les revêtements anti-adhésifs à base de silicone (chap. 3.2) et les copolymères auto-polissants à base de cuivre (SPC à base de Cu) (voir chap. 3.1.2.1), étant donné qu'ils garantissent une efficacité et surtout une action de durée comparables. Par contre, les antifoulings cuprifères ablatifs (FAP) ne sont pas considérés comme des alternatives acceptables, étant donné que

- a) le dégagement des ions de cuivre n'est contrôlé qu'en termes de diffusion (les taux ne sont pas constants)
- b) ils n'atteignent pas la durée de vie des produits au TBT
- c) ils contiennent des agents amplificateurs (« booster ») qui ne sont pas facilement dégradables (triazines [*Irgarol*], dérivés urétiques [*diuron*]).

Les peintures auto-érosives perfectionnées peuvent cependant compléter l'apport de SPC cuprifères lorsque, pour des raisons financières, elles sont appliquées p.ex. sur les fonds plats,

les SPC étant réservées aux surfaces latérales. Du point de vue écologique, les peintures autopolissantes exemptes de TBT sont à choisir en priorité du fait de leur diffusion contrôlée des biocides et de leur résistance prolongée.

Etant donné que les antifouling au TBT contiennent également du cuivre, on ne peut parler d'un transfert des problèmes du TBT au cuivre lorsque l'on remplace les antifouling au TBT par des SPC au Cu.

Il convient cependant de signaler que les SPC à base de Cu, proposés comme alternatives, ne peuvent en aucun cas être considérés comme des produits « écologiques », étant donné qu'ils dégagent également des ions  $\text{Cu}^{++}$  qui sont écotoxiques et non dégradables. Ces produits ne peuvent donc être considérés que comme des solutions provisoires « moins nuisibles pour l'environnement ». A moyen terme, on peut accepter de remplacer les composés cuprifères inorganiques (et donc persistants) par des biocides organiques facilement dégradables.

### **A 3.2 Peintures et techniques antifouling exemptes de biocides**

Les peintures et technologies antifouling exemptes de biocides n'ont parfois pas encore dépassé le stade de recherche et de développement, à l'exception des revêtements anti-adhésifs à base de silicone et, pour une certaine part, des SPC exemptes de biocides. Elles sont brièvement décrites dans la suite du document. On examine actuellement l'utilisation d'antifouling exemptes de biocides en navigation maritime dans le cadre d'un projet de recherche du World Wide Fund for Nature (WWF) (Watermann et al., 2001).

#### **▪ Revêtements anti-adhésifs à base de silicone**

Les peintures à base de silicone forment une couche fortement hydrofuge, caoutchouteuse qui, de par sa surface lisse, empêche aux organismes de s'accrocher. Les résultats obtenus jusqu'à présent montrent que l'on ne peut certes éviter intégralement l'incrustation des organismes, mais que l'épaisseur de cette incrustation est nettement inférieure et plus facile à éliminer, étant donné que cette couverture ne dispose pas d'une grande adhérence. Selon les indications des fabricants, une couche de peinture à la silicone résiste pendant au moins 3 à 5 ans. L'inconvénient est que les peintures à base de silicone peuvent, à cause de leur consistance plus souple, être facilement endommagées et qu'elles sont chères (Umweltbundesamt, 1997 ; Jacoby & Pfrommer, 2000).

#### **▪ Revêtements anti-adhésifs à base de téflon**

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 (Jacoby & Pfrommer, 2000).

#### **▪ Revêtements hydrovisqueux**

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 (Jacoby & Pfrommer, 2000).

#### **▪ Revêtements durs exemptes de biocides**

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 (Jacoby & Pfrommer, 2000).

- **Nettoyage mécanique périodique des coques de bateaux**

Les coques des bateaux sont traitées avec un revêtement anti-adhésif lisse, exempt de biocides (non-stick-coatings), p.ex. un revêtement anti-corrosif dur à base époxyde, et doivent être, si besoin est, nettoyées périodiquement, comme dans une station de lavage pour voitures. De telles méthodes de nettoyage ont été testées sur différents types de revêtements dans le cadre de projets de recherche de l'Office fédéral de l'environnement. Cette méthode s'est déjà avérée efficace et économique pour le secteur limnétique. En Allemagne, le ministère de la recherche et de la technologie a lancé des projets pour l'extension de ces techniques dans le domaine maritime, entre autres sur le bateau de recherche Gauss et à l'université de Brême (BMU, 2000 ; Umweltbundesamt, 1997 ; Jacoby & Pfrommer, 2000 ; Westing & Ferrari, 1996 ; Nijboer & Westing, 1996 ; Westing & Haferkamp, 1996 ; Westing & Haferkamp, 1999).

- **Revêtement auto-érosif exempt de biocides**

Le comportement des revêtements sous-marins auto-érosifs exempts 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 (Jacoby & Pfrommer, 2000).

- **Surfaces auto-nettoyantes (peau artificielle de dauphin, imitation de pelage de phoque)**

Entre autres systèmes exempts de biocides, on a procédé dans le cadre d'un projet de recherche du World Wide Fund for Nature (WWF), à l'application d'une imitation de pelage de phoque en fibres de polyuréthane sur les coques de caboteurs ainsi que sur celles de paquebots et de navires porte-conteneurs (Watermann et al. 2001). Le mouvement permanent des fines fibres dans l'eau fait qu'il ne peut y avoir (théoriquement) d'incrustation durable. L'université vétérinaire d'Hanovre et l'université technique de Berlin analysent actuellement la structure particulière de la peau de dauphin qui secrète uniquement un fin biofilm gélatineux. Par ailleurs, des processus enzymatiques font que les organismes ne peuvent s'incruster dans l'épiderme. Ces mécanismes doivent être transposés aux surfaces techniques (Unger, 2001).

- **Protection électrochimique contre l'incrustation**

Dans le cadre de cette technique qui en est encore au stade de développement, la couche de peinture extérieure (couche polymérisée) est périodiquement mise sous tension pendant plusieurs minutes. A chaque appel de courant, la polarité électrique est modifiée. Les conditions environnementales variables à proximité immédiate de la coque du bateau doivent permettre d'éviter l'incrustation de microorganismes, algues, coquillages et crustacés. L'installation de cette protection est nettement plus onéreuse qu'un produit antifouling conventionnel, mais les coûts consécutifs sont nettement inférieurs : étant donné que la couche extérieure est plus dure et que le système n'est appliqué qu'en cas de besoin (donc pas en cas de déplacement rapide), on peut partir du principe que ce système résiste nettement plus longtemps. La procédure peut être adaptée en fonction de l'épaisseur de la salissure et constitue une toute nouvelle stratégie dans le cadre de la protection contre l'incrustation (BMU, 2000 ; Greenpeace, 2001 ; Umweltbundesamt, 1997).

- **Autres possibilités de protection contre l'incrustation**, discutées au niveau international ou actuellement mises à l'essai :

- Utilisation d'ultrasons, de champs magnétiques, d'hydrogel ou de films plastiques sur la coque du bateau (décollés en même temps que les incrustations), utilisation

de « Spiny coatings » (revêtements munis de petites aiguilles), de prédateurs naturels (p.ex. les patelles), de lumière ultraviolette, etc. (Umweltbundesamt, 1997)

- Mise en place d'une enveloppe en plastique lorsque le bateau est au port et stérilisation de l'eau se trouvant entre l'enveloppe et la coque
- Changement de salinité, p.ex. en plaçant temporairement le bateau dans un bassin rempli d'eau douce (mise en oeuvre pratique dans les écluses) ou en remplissant un bassin portuaire d'eau douce

On trouve dès à présent sur le marché des produits à base de silicone pour la navigation marchande. Dans le domaine du cabotage et de la navigation de plaisance, on trouve différentes peintures antifouling exemptes de biocides.

### **A 3.3 Aspects économiques**

Les copolymères autopolissants exempts d'organoétains (SPC) ont un effet comparable à celui des peintures au TBT. Les intervalles entre les périodes d'immobilisation en cale sont entre-temps de 5 ans (OMI, 1999).

#### **♦ Coûts**

Les produits antifouling alternatifs, qui sont exempts de TBT, sont, rapportés à la surface traitée, au moins deux fois plus chers que les SPC au TBT. Le prix plus élevé n'est pas seulement dû aux matériaux bruts qui sont plus onéreux, mais également au fait que les quantités produites sont actuellement assez faibles. On peut s'attendre à ce que les coûts des produits antifouling alternatifs exempts de TBT diminuent au fur et à mesure qu'augmentera la production (OMI, 1999).

### **A 3.4 Produits antifouling contenant des HPA**

Le goudron de houille a été utilisé par le passé comme produit anti-corrosif, notamment dans la navigation fluviale. Il est facile à manipuler et assure une bonne protection contre la corrosion à moindres coûts.

Le goudron de houille n'est pas un antifouling en soi ; il a cependant les mêmes propriétés à cause du lessivage d'hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA), notamment du fluoranthène.

Aux Pays-Bas, il est interdit depuis juillet 1997 de passer des couches de peinture aux HPA. On estime avoir réduit les HPA de 80 % entre 1995 et 1999 (Meijerink, 2001). En Allemagne, en Suisse et en France, les revêtements contenant des HPA sont également interdits.

Des systèmes de revêtement alternatifs ont déjà été mis au point avant cette interdiction. Ces systèmes alternatifs renferment tout du bitume qui contient nettement moins d'HPA. Certains de ces systèmes alternatifs ont été testés dans le cadre d'essais effectués aux Pays-Bas en 1995. Ils se sont avérés presque aussi efficaces que les systèmes à base de goudron de houille. Ils étaient uniquement moins efficaces sur les matériaux fortement corrodés ; par ailleurs, la couleur de certains systèmes n'a pas résisté à l'exposition aux rayons UV. La protection assurée par les systèmes alternatifs était équivalente pour l'utilisation sur de l'acier et sur d'anciennes peintures intactes renfermant du goudron de houille (VROM, 1993 ; CREM, 1994 ; TNO, 1994 ; TNO, 1995).

Depuis de nombreuses années, les bateaux neufs sont uniquement traités avec des produits bitumeux. Comme ceux-ci s'avèrent parfaitement compatibles avec des revêtements constitués par l'ancien goudron de houille, toutes les nouvelles applications aux bateaux existants, ont été effectuées sur la base de ce type de produit. Ainsi, la quasi-totalité de la flotte intérieure connaît d'ores et déjà un revêtement à base de produits bitumeux.

## A 4 Production

Environ 90 % des peintures antifouling se trouvant sur le marché sont utilisés pour la navigation maritime , 10 % pour les yachts et les petits bateaux (Umweltbundesamt, 2001). Environ 75 % de la flotte commerciale dans le monde est équipée de peintures au TBT. Au Japon, l'application d'antifouling au TBT est totalement interdite depuis environ 5 ans. Dans le cadre d'une convention, l'Organisation Maritime Internationale (OMI) a décidé en octobre 2001 d'interdire à l'échelle mondiale l'application de peintures antifouling au TBT à partir de 2003. A partir de 2008, on ne doit plus trouver aucune couche de peinture au TBT, même ancienne, sur les bateaux (ou elles doivent être recouvertes d'une couche imperméable (« sealer ») qui empêche la diffusion du TBT). Cette convention entrera en vigueur dès que 25 % des Etats membres, représentant au moins 25 % de la flotte marchande internationale , l'auront signée ou ratifiée.

L'Allemagne est le site de production de TBT le plus important dans le monde. Ce site se trouve dans le bassin du Rhin. Presque toute la quantité produite (95 %) de 3000 t/an est exportée sous forme de produit brut (TBTO), seule une petite partie sous forme de peinture formulée. Les principaux importateurs sont les pays d'Asie du sud-est, où se trouvent une grande partie des chantiers navals. Face à cette situation, l'Allemagne est plutôt un faible consommateur de peintures au TBT pour les bateaux (Umweltbundesamt, 2000 b ; Umweltbundesamt, 1997).

Pour le reste, il n'est pas produit de composés de TBT dans le bassin du Rhin.

Outre le TBT, on a également utilisé jusqu'en 1995 le triphénylétain (TPT) comme matière active antifouling.

**Tableau 1** : Quantités utilisées et substances dans le domaine des peintures anti-salissures (UBA, 2000 b)

Quantité consommée (1996)		Substances
En Allemagne < 150 t/a	En Europe 1.330 t/a	TBTO

Selon les indications de l'Organotin Environmental Programme Association (ORTEPA), l'utilisation dans les peintures antifouling est le seul domaine d'application biocide et donc en contact avec l'environnement du TBT en Allemagne.



## A 5 Emissions dues à l'utilisation d'antifoulings

L'inventaire des émissions de substances prioritaires (significatives pour le Rhin) dressé par la Commission Internationale pour la Protection du Rhin pour l'an 2000 fait ressortir des émissions diffuses de cuivre émanant d'antifoulings de 23 936 kg/an dans le bassin du Rhin. Les émissions dans le bassin suisse et dans le bassin allemand du Rhin (2 et 2854 kg/an) proviennent de la navigation de plaisance, alors que dans le bassin néerlandais du Rhin, les émissions de 18 231 kg/an émanent de la navigation de plaisance et de la navigation maritime.

Le tableau 2.1 fait état des émissions dues à l'utilisation de substances antifoulings sur les bateaux de sport et de plaisance aux Pays-Bas en 1999.

**Tableau 2.1 :** Apports dans le bassin du Rhin dus aux produits antifoulings utilisés sur les bateaux de sport et de plaisance pour les Pays-Bas en 1999 (Meijerink, 2001)

Substance	Facteur d'émission en kg/an x bateau	Emissions en kg/an *
Cuivre	$37,974 * 10^{-3}$	7100
HPA (6 de la série Borneff)	$0,245 * 10^{-3}$	46
Fluoranthène	$0,220 * 10^{-3}$	43
Benzo(a)pyrène	$0,007 * 10^{-3}$	1.4
TBT (sous forme d'étain)	0	0

Les quantités émises se réfèrent à 267000 bateaux aux Pays-Bas ; 70 % des bateaux se trouvent dans le bassin du Rhin.

Les émissions dans le sol et l'atmosphère sont négligeables, étant donné que les apports rejoignent pour l'essentiel les eaux superficielles.

Selon les informations de la délégation suisse, 102 000 bateaux de plaisance (bateaux à moteur, voiliers, bateaux à rames, pédalos) étaient enregistrés en l'an 2000. Env. 7.000 d'entre eux se trouvent dans le bassin du Rhin. Sur le Rhin, le nombre des bateaux de plaisance est de l'ordre de 3000.

Selon les informations de la délégation allemande, env. 385 000 bateaux soumis à déclaration étaient enregistrés en Allemagne en l'an 2000 dans la navigation intérieure (exception faite de la navigation professionnelle) ; env. 30 % d'entre eux se trouvent probablement dans le bassin du Rhin.

On a constaté au travers de divers contrôles effectués par les autorités locales en Allemagne que l'on continuait encore à utiliser de manière illicite des antifoulings au TBT dans la navigation sportive. On suppose que ces pratiques disparaîtront totalement si les contrôles se poursuivent systématiquement.

Le tableau 2.2 fait état des émissions dues à l'utilisation de revêtements goudronneux dans la navigation intérieure aux Pays-Bas en 1999 (van den Roovaart, 2001).

**Tableau 2.2 :** Apports dans le bassin du Rhin dus aux revêtements goudronneux utilisés dans la navigation intérieure dans le bassin néerlandais du Rhin en 1999

Substance	Facteur d'émission en kg/a x bateau	Emissions en kg/a*
HPA (6 de la série Borneff)	0.4	900
Fluoranthène	0.210	471
Benzo(a)pyrène	0.083	186

\* Les émissions se réfèrent à 3204 bateaux ; 70 % des bateaux se trouvent dans le bassin du Rhin.

Les quantités de TBT émises par la navigation maritime dans le port de Rotterdam sont estimées à 4 – 13 t/a (Gandrass & Salomons, 2001).

La plus grande partie des apports (env. 96 %) est due aux bateaux d'une longueur supérieure à 100 m. Les estimations sont estimées très peu fiables.

## A 6 Situation juridique

### Situation dans les eaux intérieures

L'utilisation d'antifouling au TBT est interdite dans toute l'Europe pour les bateaux d'une longueur < 25 m. Sur le lac de Constance (dont les Etats riverains sont la Suisse, l'Autriche et l'Allemagne) il existe en outre depuis 1987 une interdiction générale de peintures antifouling contenant des biocides. Son application reste cependant insuffisante (Watermann, 1999). Au sein de l'Union européenne, l'utilisation de TBT est interdite sur tous les bateaux circulant principalement sur les eaux intérieures et les lacs, conformément à la directive communautaire 99/51 du 26 mai 1999 (Umweltbundesamt, 2000 b ; Watermann, 1999 ; BMU, 2001). Ces substances peuvent également rejoindre les eaux et les sédiments par le biais du port maritime de Rotterdam situé plus en amont du fleuve. On trouve des pollutions particulièrement fortes dans la vase portuaire et dans les zones de sédimentation. L'élimination des matériaux dragués contaminés (déchets toxiques) pose de grands problèmes. On détecte le TBT également dans des régions océaniques assez éloignées. Aux Pays-Bas, l'utilisation d'antifouling cuprifères est également interdite en navigation sportive. Toutefois, la conduite de bateaux couverts d'antifouling cuprifères apposés à l'étranger et la possession de ces bateaux ne sont pas répréhensibles.

En Suisse, les dispositions significatives pour l'environnement en matière de fabrication et d'utilisation de produits chimiques de toutes sortes figurent dans l'ordonnance sur les substances dangereuses pour l'environnement (ordonnance sur les substances, OSubst). En vertu de l'art. 22 de l'ordonnance sur les substances, les antifouling sont soumis à autorisation. Les dispositions concrètes relatives à l'utilisation restreinte des antifouling figurent dans l'annexe 4.13 de l'ordonnance sur les substances. Selon ces prescriptions, les antifouling ne peuvent être commercialisés, sauf pour la recherche, s'ils renferment des composés de trialkylétain ou de triarylétaïn. L'administration compétente peut, dans certains cas justifiés, permettre des exceptions à l'interdiction mentionnée à l'alinéa 1, à condition que la teneur en étain émanant de ces catégories de composés ne dépasse pas 1,5 pourcent en masse dans la peinture sèche.

L'importation d'antifouling à des fins privées est interdite. L'importation d'antifouling à des fins commerciales dans l'entreprise même est soumise à autorisation.

### A 6.1 Réglementations internationales

- **Directive du Conseil du 21 décembre 1989 (89/677/CEE)** portant modification de la directive **76/769/CEE** concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des Etats membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses. Les composés organoétaïnés ne sont pas autorisés pour combattre l'incrustation sur
  - les bateaux d'une longueur < 25 m
  - les casiers, flotteurs, filets et autres appareils de pisciculture ou d'élevage des coquillages
  - les appareils de tout type au-dessous de la ligne d'eau

Les composés organoétains ne sont pas autorisés dans le traitement de l'eau et ne doivent pas être utilisés par les consommateurs industriels (Haak, 1996 ; Kühn & Birett, 1996).

- **Directive 99/51/CE de la Commission du 26 mai 1999** portant cinquième adaptation au progrès technique de l'**annexe I** de la directive **76/769/CEE** du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des Etats membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (étain, PCP et cadmium)

En plus de la réglementation déjà en vigueur en vertu de la directive 89/677/CE, la directive 99/51/CE émet une interdiction d'utilisation de composés organoétains dans les peintures antifouling sur les bateaux de toute longueur qui sont essentiellement mis en service sur les eaux intérieures et les lacs et interdit également d'utilisation de peintures antifouling contenant des organoétains qui ne sont pas liés chimiquement (Free Associating Paints – FAP) dans toute application.

- La **directive communautaire 98/8/CE concernant la mise sur le marché de produits biocides (directive 'biocides')** prescrit une procédure d'autorisation pour ces substances. La directive devait être transposée en droit national jusqu'au 13 mai 2000. Si des produits biocides contiennent de nouvelles matières actives qui n'ont pas été utilisées avant le 14 mai 2000 dans ces produits, ils doivent à présent faire l'objet d'une procédure d'autorisation nationale avant de pouvoir être mis sur le marché. Il sera établi une « liste positive » uniforme au niveau communautaire comprenant toutes les matières actives biocides autorisées. Les produits biocides mis sur le marché avant le 14 mai 2000 (avec des « anciennes » matières actives) peuvent être utilisés jusqu'en mai 2010 au plus ; pendant cette période de dix ans, ils seront systématiquement analysés afin que l'on puisse déterminer si leur autorisation peut être prolongée. Dans le cadre du programme de contrôle des anciens biocides (Règlement CE n° 1896/2000), on a introduit entre autres une étape de notification où les fabricants et les importateurs sont invités à désigner les anciennes matières actives pour lesquelles ils souhaitent fournir les documents nécessaires à l'évaluation du risque de la matière active aux fins de décision d'intégration dans la liste positive. Les matières actives des types de produits présentant le risque potentiel le plus fort doivent être traitées en priorité.
- **Directive cadre 'Eau' de l'UE** (directive **2000/60/CE** du Parlement Européen et du Conseil établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau) : Le **TBT** et d'autres biocides contenus dans les produits antifouling, tels que le diuron, les HPA et le PCP, figurent dans la **liste de substances prioritaires** (33 substances) adoptée le 20 novembre 2001 par décision n° 2455/2001/CE du Parlement européen et du Conseil et visant à répondre aux dispositions de l'article 16 de la directive cadre 'Eau'. La Commission a classé le TBT et les HPA dans la catégorie des substances **dangereuses prioritaires**. Pour les substances dangereuses prioritaires, il convient d'arrêter les rejets, émissions et pertes au plus tard dans un délai de 20 ans à compter de l'adoption de seuils de réduction pour ces substances.
- **Organisation Maritime Internationale OMI**

Après de longues négociations, les Etats membres de l'Organisation Maritime Internationale (OMI) ont approuvé en octobre 2001 une convention prévoyant d'interdire l'application de peintures antifouling contenant des organoétains à partir du 01.01.2003. Conformément aux dispositions de cette convention, les anciennes couches d'antifouling contenant des organoétains doivent être soit enlevées de la coque, soit vitrifiées. Pour entrer en vigueur, la convention doit toutefois être signée ou ratifiée par au moins 25 Etats représentant globalement au moins 25% du volume brut de la flotte commerciale mondiale. La convention entrera en vigueur 12 mois à compter de la date où les conditions susmentionnées auront été remplies. Dans une résolution adoptée en conférence, les Etats membres ont été appelés à respecter les dates d'interdiction fixées (2003 et 2008) même si la convention n'était pas encore entrée en vigueur à ces dates.

Les composants d'antifouling tels que le TBT, le PCP et les HPA, figurent entre autres sur la « **OSPAR List of Chemicals for Priority Action** » (Annex 2 of OSPAR Strategy with Regard to Hazardous Substances). Pour ces substances, les rejets, émissions et pertes doivent être arrêtés d'ici 2020).

## **A 7 Conclusions**

Dans la navigation maritime, les seules options aux SPC à base de TBT, actuellement envisageables, sont les revêtements anti-adhésifs à base de silicone et les SPC cuprifères (qui contiennent généralement des co-biocides organiques). De ces derniers émane également un risque non négligeable pour le milieu aquatique. On teste actuellement d'autres méthodes exemptes de biocides dans le domaine de la navigation.

Il existe déjà aujourd'hui sur le marché mondial une dizaine de produits exemptes de biocides utilisables en navigation marchande (WWF, 2001)

Une limitation de l'utilisation d'antifouling contenant des TBT en navigation maritime dans le monde entier a été engagée dans le contexte international de l'OMI.

Dans la navigation de plaisance, et dans la navigation maritime également, il convient à court ou moyen terme de remplacer intégralement les composés cuprifères par des biocides organiques facilement dégradables et de mettre au point des méthodes alternatives. Dans la navigation de plaisance on devrait envisager d'appliquer une interdiction de produits contenant du diuron et de irgarol, comme on le fait déjà au Danemark, en Suède et dans le Royaume-Uni.

A moyen terme, il convient d'utiliser dans la navigation fluviale et de plaisance, mais aussi en haute mer, des technologies garantissant une protection efficace contre l'incrustation sans recours aux biocides. Ces méthodes de protection sans biocides, dont certaines sont déjà proposées dans la navigation de plaisance, en sont pour l'essentiel encore au stade de développement ou d'essai. Comme les armateurs sont encore souvent sceptiques vis-à-vis de ces méthodes, une information intensive s'impose sur l'utilisation pratique de ces récentes évolutions. On devrait envisager ici d'autres moyens de promotion de ces méthodes antifouling exemptes de biocides (p.ex. des taxes portuaires réduites).

Etant donné que les produits alternatifs à base de bitume offrent une protection suffisante en navigation intérieure, même lorsqu'ils sont apposés sur d'anciennes couches intactes de peinture à base de goudron de houille, il convient d'examiner dans ce domaine si des mesures peuvent être prises à court terme pour que ne soit utilisés que des produits à base de bitume, même pour recouvrir les anciennes couches.

## Bibliographie sur les antifoulings

Becker, Eva Christine; Bringezu, Stefan. 1992: Belastungen von Binnengewässern durch biozide Organozinnverbindungen – Immissionen, Wirkungen, Qualitätsziele, Anwendungsverbote, Wasser- und Abwasser-Forschung **25**: 40 – 46

Bertram, Volker. 2000: Wohin geht die Reise. Schiff & Hafen **6**: 62 – 64

BfG. 1993: Jahresbericht 1992, Bundesanstalt für Gewässerkunde (BfG)

BMU-Pressedienst. 2001. Nr. 007: Bundesregierung ergreift Initiative zu TBT-Verbot, 22. Januar, Bundesumweltministerium Berlin

Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR). 2001: Tableaux numériques 1998 des analyses physico-chimiques des eaux du Rhin et des matières en suspension

CREM 1994. De milieubelasting van Scheepscoatings. Alternatieven voor steenkoolteer in de binnenvaart. Amsterdam, april 1994. Onderzoek van CREM naar het PAK gehalte in de alternatieven.

BMU-Umwelt 3/2000: Alternativen zu giftigen Antifouling-Anstrichen: 142 – 143

European Chemicals Bureau (ECB). 2001: Biocides Substances – Antifouling products – PT 21; <http://ecb.ei.jrc.it/biocides>

Gandrass, J.; Salomons, W., GKSS Research Centre, Institute for Coastal Research, 28 février 2001: Dredged Material in the Port of Rotterdam – Interface between Rhine Catchment Area and North Sea, Project Report, 342 pp.

Greenpeace-Magazin 2/2001: Seepocken unter Strom: 4

Haak, P.W.. 1996: Antifouling Systems, Current Status and Development. Directorate General for Shipping and Maritime Affairs (DGSM) of the Dutch Ministry of Transport, Public Works and Water Management. Organotin Environmental Program Association (ORTEPA): The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints: 9 - 16

International Maritime Organisation (IMO). 1999: Marine Environment Protection Committee (MEPC). 43<sup>rd</sup> 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

Jacoby, Ulrich; Pfrommer, Wolfgang. 2000: Antifoulings für den Bodensee, Wasserschutz durch Umwelttechnik. Bodenseestiftung + Bodensee-Seglerverband

Jantzen, E. et al.. 1991: Zinnorganische Verbindungen in Hafensedimenten – Analytik und Beurteilung. Vom Wasser **76**: 1 – 11

Kühn, Birett. 1996: Technische Regeln für Gefahrstoffe: TRGS 516 Antifoulingfarben. Merkblätter Gefährliche Arbeitsstoffe – 93. Erg. Lfg. 11

Lange, R. 1996: Monitoring of current levels of TBT-seawater and evaluation of the risk for the environment in the context of recent ecotoxicity data, The Present Status of TBT-Copolymer Antifouling Paints -Proceedings- , International One Day Symposium on Antifouling Paints for Ocean-going Vessels, 21st February 1996, The Hague

Meijerink, Joan, 2001: Antifouling shipping (pleasure boats). RIZA. Lelystad. The Netherlands (non publié)

Mrasek, Volker. 2000: So manche Yacht gleitet auf Penicillin dahin. Frankfurter Rundschau online, 28.03.00

Nehring, Stefan. 2000: Das TBT-Dilemma, Deutsche Gesellschaft für Meeresforschung DGM-Mitteilungen 3/2000: 27 – 30

Nehring, Stefan. 1999: Antifoulingmittel und ihre Auswirkungen, Schiff & Hafen **9**: 81ff.

M.H. Nijboer en E.P.M. van Westing: Evaluatie van alternatieven voor de aangroeiwering op het ondergedeelte van recreatievaartuigen (fase 1). Taak 2: afweging alternatieven, TNO Tauw rapport CA/96.9938 (1996)

Pesticides Safety Directorate, 1999: Pesticides 1999. Health and Safety Executive. London: The Stationary Office

Pesticides Safety Directorate, 2000; Pesticides 2000. Health and Safety Executive, London pages 595

Stachel & Krinitz, ARGE Elbe (Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe), 1999: Herkunft und Verteilung von Organozinnverbindungen in der Elbe und in Elbenebenflüssen

TNO, 1994. Kwaliteitsonderzoek Conserveringsproducten Binnenvaart (deel 1): beoordeling uitgangspositie en applicatieproef. TNO Coatings, Delft, augustus 1994.

TNO, 1995. Kwaliteitsonderzoek Conserveringsproducten Binnenvaart (deel 2): samenvatting en evaluatie na 1 jaar praktijkproef. TNO Coatings, Delft, augustus 1995.

Umweltbundesamt 2001: Organische Zinnverbindungen, Alkylphenole und Bisphenol A in marinen und limnischen Biota der Umweltprobenbank, UBA-Texte 6/01

Umweltbundesamt 2000 a: Ökibase Umwelatlas, Zusammenstellung von Messwerten der Länder-Arbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) zu organischen Zinnverbindungen in Binnengewässern Umweltbundesamt 2000 b: Anhörung der Industrie zu Organozinnverbindungen vom 14. März 2000 (unveröffentlicht)

Umweltbundesamt 1999: Verfolgung der Umweltbelastung durch ??? und organische Zinnverbindungen in repräsentativen Umweltproben – Band I: Organische Zinnverbindungen“. Abschlussbericht des Forschungsvorhabens 297 63 155 (BMU-Umweltforschungsplan)

Umweltbundesamt 1998: Bericht zum 8. Chemischen Kolloquium der BfG in Koblenz am 16.06.98: Vorkommen und Gefährdungspotential von zinnorganischen Verbindungen in Sedimenten (unveröffentlicht)

Umweltbundesamt, 1997: Bericht an BMU: Vermeidung des Eintrags von Organozinnverbindungen in die Umwelt (unveröffentlicht)

Unger, Sabine, 2001: Boote durch künstliche Delphinhaut geschützt, Forscher auf der Suche nach umweltverträglichen Oberflächen für Schiffe, Handelsblatt vom 14.02.2001

Van den Roovaart, J.C., 2001, Coating binnenscheepvaart, werkdocument nr. 2001.088X, RIZA

VROM, 1993; Beileidsstandpunt PAK in het milieu. VROM: DGN/SVS/09993005, september 1993

Watermann, Burkhard. 1999: Antifoulings in Europa; Bodensee-Stiftung, Internationale Stiftung für Natur, Limnomar Hamburg: 23

E.P.M. van Westing en G.M. Ferrari, Evaluatie van alternatieven voor de aagroeiwering op het ondergedeelte van recreatievaartuigen (Fase 1). Taak 1: Inventarisatie en evaluatie. TNO-rapport CA/96.9934 (1996)

E.P.M. van Westing en S.C.M. Haverkamp, Evaluatie van alternatieven voor de aagroeiwering op het ondergedeelte van recreatievaartuigen (Fase 1). Taak 3 : Plan van aanpak. TNO Tauw rapport CA/96.9939 (1996)

E.P.M. van Westing en S.C.M. Haverkamp, Mechanisch Reinigen van Recreatievaartuigen, eindrapportage. TNO Tauw rapport CA/98.9029 (1999)



WWF, 2001. World Wide Fund for Nature, 2001 : Erfahrungen mit TBT-freien Anstrichen

Yacht, 2000 a: Antifouling - Verbot wackelt. News vom 14.08.2000, [www.yacht.de/archiv/140800.html](http://www.yacht.de/archiv/140800.html)

Yacht, 2000 b: Die Stunde der Wahrheit, Was können giftfreie Antifoulings wirklich ? **25 – 26:**  
36 – 42

## **Volet B**

### **Circuits d'eaux de refroidissement**

## B 1 Description technique des circuits de refroidissement

Dans les circuits de refroidissement, on fait la distinction entre circuits ouverts, circuits semi-ouverts et circuits fermés sur lesquels on greffe une tour de refroidissement, et enfin systèmes combinant refroidissement en circuit ouvert, en sortie et en circuit semi-ouvert et fermé.

On entend par circuit ouvert de refroidissement (figure 1) l'utilisation d'eaux de refroidissement sans flux de retour, les eaux de refroidissement réchauffées étant rejetées dans un cours d'eau soit directement soit après refroidissement dans une tour de refroidissement (refroidissement en sortie).



Figure 1: circuit ouvert de refroidissement sans refroidissement en sortie

On entend par circuit semi-ouvert de refroidissement (tours de refroidissement) par voie humide (figure 2) un circuit de refroidissement ouvert à l'aération. Les eaux utilisées pour le refroidissement sont rafraîchies principalement par évaporation. Les pertes dues à l'évaporation et aux purges de déconcentration sont remplacées par un nouvel apport d'eau (généralement des eaux brutes traitées).

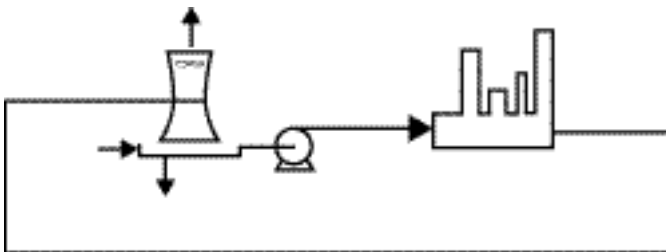


Figure 2: circuit semi-ouvert de refroidissement (avec tours de refroidissement par voie humide)

Il existe en outre des systèmes de refroidissement en circuit fermé qui fonctionnent sans production d'eaux usées (figure 3).

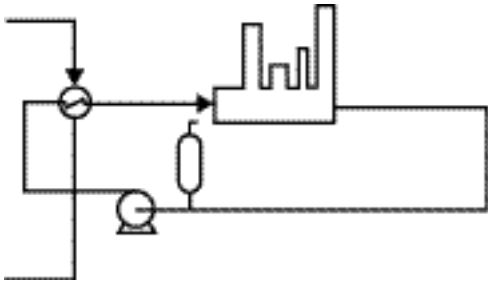


Figure 3: circuit fermé de refroidissement

De tels systèmes sont habituellement employés pour refroidir les installations au sein desquelles la température des processus dépasse 40 à 50 °C. Par ailleurs, ces systèmes sont entre autres utilisés pour refroidir les installations où sont manipulées des substances dangereuses pour les eaux. C'est notamment le cas quand certaines mesures, comme p.ex. la hausse de pression des eaux de refroidissement par rapport à la pression du processus, ne permettent pas d'exclure que les eaux de refroidissement soient polluées par une fuite. Les systèmes en circuit fermé ne sont vidés que lors de révisions et de réparations. On utilise parfois dans les circuits fermés de refroidissement des méthodes de conditionnement impliquant des concentrations d'adjuvants plus élevées qu'il n'est d'usage dans les circuits semi-ouverts de refroidissement. Il faut donc prévoir un récipient suffisamment grand pour recueillir à tout moment au moins tout le liquide de refroidissement du plus important des systèmes partiels et pour remplir ensuite à nouveau le système (pas de production d'eaux usées).

## B 2 Eaux usées issues des circuits de refroidissement

Les lois naturelles font que tous les processus de transformation et d'utilisation d'énergie provoquent des déperditions de chaleur. Cette libération de chaleur dans le milieu ambiant peut être diffuse ou liée à des flux de substances. L'eau, qui se caractérise par une forte capacité calorifique, une manipulation simple et sans danger et d'importantes ressources, est un vecteur de rejets de chaleur souvent utilisé. En principe, tous les types d'eaux disponibles en quantité suffisante entrent en ligne de compte pour les besoins de refroidissement : eau de mer, eaux saumâtres, eaux courantes, eaux de lacs intérieurs et eaux de puits. La qualité des eaux brutes disponibles sur un site donné peut restreindre dès le départ le choix de techniques particulières de refroidissement. Par exemple, l'eau de mer ou les eaux saumâtres ne sont utilisées jusqu'à présent que pour les circuits ouverts de refroidissement.

Selon son origine, l'eau contient à l'état naturel des substances dissoutes et non dissoutes en quantité très variable. On compte parmi les substances non dissoutes les impuretés grossières telles que matériaux dérivants, branches, feuilles, herbes etc., de même que des matières solides en suspension, comme p.ex. le sable, l'argile, les produits de corrosion, les macroorganismes et microorganismes morts. Les eaux brutes contiennent sous forme dissoute principalement des chlorures, sulfates, hydrogénocarbonates, nitrates et phosphates de métaux alcalins et alcalino-terreux, ainsi que des gaz (oxygène, azote, gaz carbonique). On y trouve également des traces de sels de métaux lourds, des substances organiques et, plus

rarement, de l'ammoniac et de l'acide sulfhydrique. La concentration de ces composants de l'eau peut fortement varier en fonction de la saison, de la température et du débit du milieu récepteur, ainsi que de la diversité des rejets d'eaux usées, des marées et de bien d'autres paramètres encore.

Les impuretés transportées par l'eau influent de différente manière sur les systèmes de refroidissement. Les impuretés grossières peuvent bloquer les voies d'eau. Les matières solides abrasives accélèrent le processus d'usure, notamment celui des conduites de cuivre. Les composants de l'eau en suspension et dissous peuvent déclencher des réactions physiques et chimiques complexes dans les échangeurs thermiques, notamment quand la température est élevée, p.ex. une sédimentation à partir d'un état de suspension, une cristallisation à la suite d'un dépassement du produit de solubilité, la formation de dépôts d'origine biologique et de corrosion.

D'autres formes de corrosion, comme p.ex. la dézincification d'alliages de cuivre ou la corrosion hydrogénique de matériaux métalliques, sont favorisées par l'ammoniac et par l'acide sulfhydrique issus de la transformation anaérobie de matériaux organiques ou par l'acide nitrique issu de la nitrification bactérienne de l'ammoniac.

Pour éviter que ne se produisent dans les systèmes de refroidissement des pannes d'exploitation dues aux phénomènes décrits ci-dessus, il est généralement nécessaire de nettoyer les eaux brutes par voie mécanique et, en fonction de leur composition et des conditions requises par la méthode de refroidissement choisie, de les retraiter éventuellement. En outre, les eaux transitant dans un circuit doivent fréquemment être conditionnées avec des produits chimiques, entre autres des matières biocides non agricoles (appelés par la suite biocides d'eaux de refroidissement).

## **B 2.1 Eaux usées produites par les circuits ouverts de refroidissement**

Dans les très grandes installations caractérisées par un débit élevé d'eaux de refroidissement, les condensateurs de turbines des centrales p.ex., il suffit en règle générale en Allemagne de procéder à une épuration mécanique/physique. En France et aux Pays-Bas cependant, on utilise encore fréquemment des biocides. Dans les autres circuits ouverts de refroidissement, un traitement biocide peut être nécessaire pour lutter contre la souillure biologique des surfaces caloporteuses. On procède alors à un traitement intermittent au moyen de dioxyde de chlore, de chlore ou de brome ou encore d'eau oxygénée ou d'ozone. A l'inverse d'un traitement permanent, l'intervalle de temps compris entre les phases d'un traitement intermittent est nettement supérieur au temps nécessaire pour le dosage en soi. La durée d'un traitement intermittent dépend du système de refroidissement considéré. On entend par traitement intermittent un apport de biocides si possible de courte durée. Du fait de la transformation qui s'opère avec les substances oxydables (p.ex. dans le cas d'une souillure biologique), la concentration de l'agent d'oxydation (biocide oxydant) baisse avec le temps (consommation). Il est difficile en pratique de mesurer régulièrement l'évolution de cette consommation, sauf en cas d'utilisation de composés inorganiques chlorés et bromés ainsi que de précurseurs de chlore et de brome. Il faut ici se fonder sur les expériences acquises en relation avec chaque circuit d'eaux de refroidissement. Un traitement intermittent doit se fonder sur la plus petite quantité possible de biocides susceptible de fournir l'effet escompté. On peut également procéder à des traitements biocides partiels dans un flux partiel d'eaux de refroidissement, afin de réduire au minimum la pollution dans le milieu récepteur.

## **B 2.2 Eaux usées produites par les circuits semi-ouverts et les circuits fermés de refroidissement**

Les eaux usées des circuits semi-ouverts et circuits fermés de refroidissement sont produites soit par des purges de déconcentration dans les circuits semi-ouverts de refroidissement soit lors d'échange d'eau dans les circuits fermés de refroidissement. En règle générale, l'eau d'appoint utilisée dans le circuit semi-ouvert est traitée et/ou conditionnée.

Etant donné que le refroidissement est principalement atteint dans ces circuits ouverts à l'air libre par évaporation dans une tour de réfrigération, la perte d'eau consécutive doit être compensée par un apport d'eau. On maîtrise l'effet de concentration des composants de l'eau, qui est une conséquence supplémentaire de l'évaporation, en évacuant un flux partiel du circuit et en le remplaçant simultanément par un apport d'eau fraîche. Les substances filtrables sont retenues en grande partie dans la cuvette de la tour de réfrigération ou lors de l'épuration des eaux de refroidissement par filtration des flux partiels. On ne les retrouve donc plus qu'en faibles quantités dans les eaux évacuées. La composition de ces dernières correspond à celle des eaux du circuit avec en outre les substances collectées par lavage de l'air. Les eaux d'évacuation devraient passer au travers d'un filtre de flux partiels. Elles ne sont généralement pas traitées.

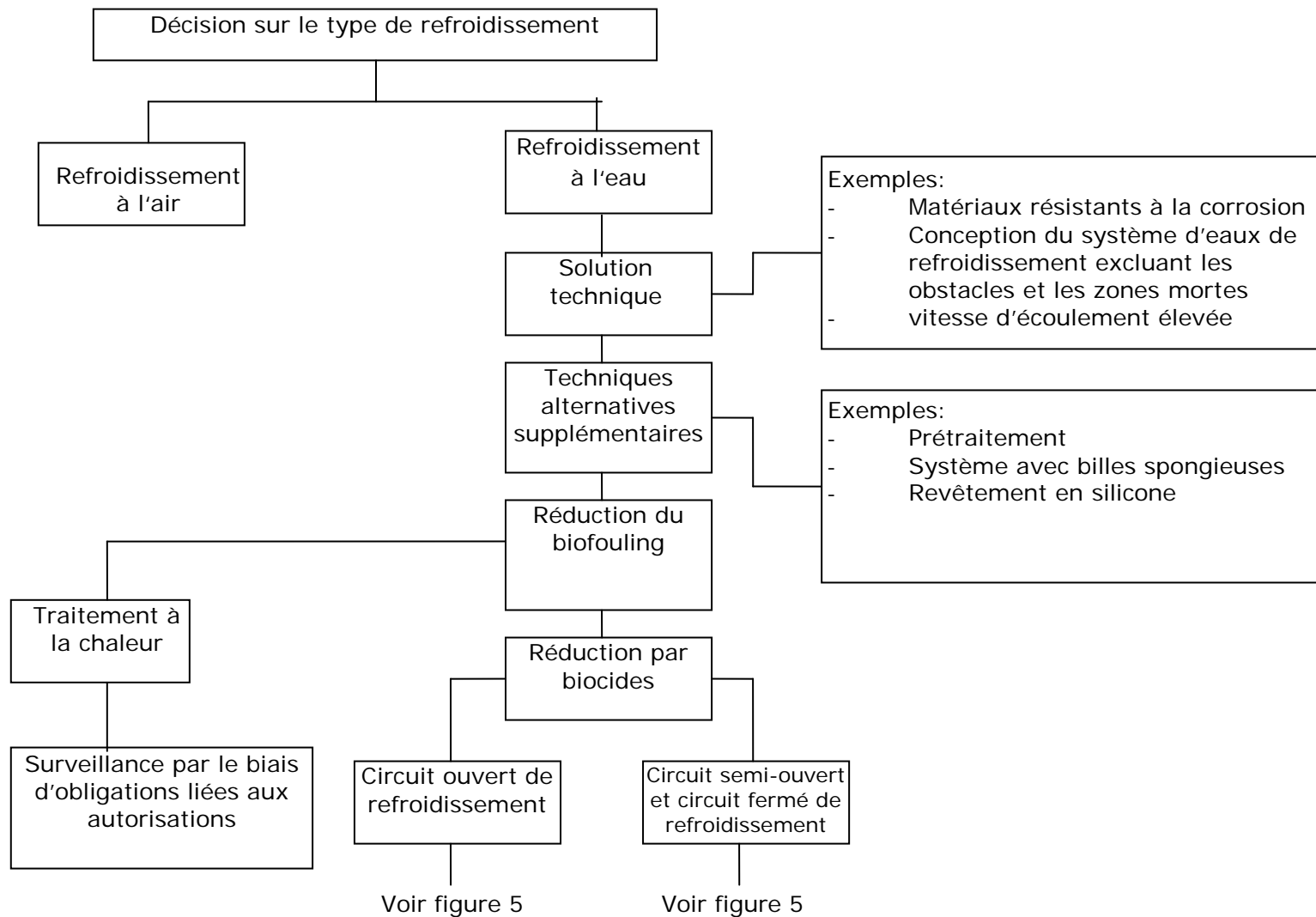
Du fait de l'augmentation de la concentration et de l'apport dû à l'aspiration d'air, il peut toutefois s'avérer nécessaire de procéder à une filtration des flux partiels du circuit de refroidissement

## **B 3 La BAT Reference Note „Systèmes industriels de refroidissement“**

En novembre 2000, la Commission européenne a publié dans le cadre de la mise en œuvre de l'article 16(2) de la directive relative à la prévention et à la réduction intégrées de la pollution (directive IPPC) le „Reference Document on the Application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems" (BREF, 2000). Ce document fixe des constatations importantes sur les réductions d'utilisation de produits chimiques et notamment de biocides. Les figures 4 et 5 présentent une proposition structurée visant à réduire le plus possible les apports de substances biocides dans un circuit ouvert de refroidissement en phase de planification et dans un circuit semi-ouvert ou fermé existant.

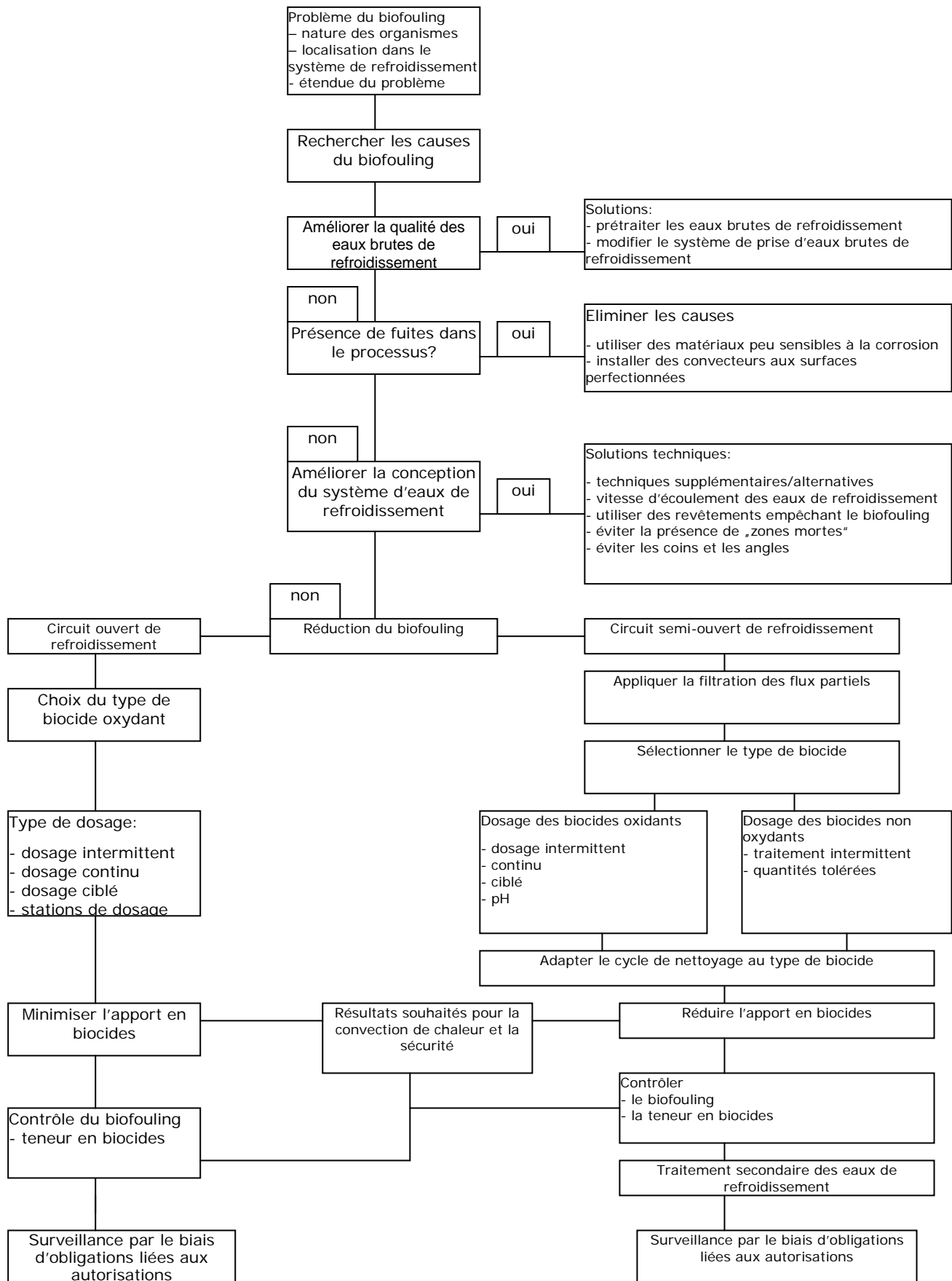
Les diverses options visant à optimiser l'utilisation de biocides s'étendent sur un large domaine et sont souvent reliées les unes aux autres. Pour l'essentiel, ces options font référence aux types de mesures suivants:

1. Utiliser des systèmes de refroidissement exempts d'eaux usées et perfectionner la conception des systèmes de refroidissement (pas d'espaces morts, matériaux peu sensibles à la corrosion)
2. Opter pour d'autres types de traitement des eaux usées de refroidissement (prétraitement, billes spongieuses, revêtements, traitement à la chaleur, traitement des flux partiels)
3. Eviter les fuites de produit dans les eaux de refroidissement (utilisation de matériaux peu sensibles à la corrosion) et améliorer l'entretien
4. Sélectionner des biocides pour eaux de refroidissement qui soient moins dangereux et plus respectueux de l'environnement
5. Améliorer le dosage et le contrôle des concentrations des biocides utilisés et surveiller le biofouling
6. Soumettre les eaux de refroidissement à un traitement final et contrôler leur rejets.



**Figure 4:** schéma de construction d'un système d'eaux de refroidissement réduisant l'utilisation et les émissions de biocides (voir également la figure 5)

**Figure 5:** Procédure de réduction des apports de biocides dans les circuits industriels d'eaux de refroidissement (Van Donk & Jenner, 1996)





## **B 4 Biocides dans les circuits de refroidissement**

Parallèlement aux stabilisateurs de durcissement, agents dispersants et inhibiteurs de corrosion, les biocides occupent une fonction importante dans les circuits de refroidissement.

Afin de limiter la croissance biologique, on est fréquemment tenu de traiter les circuits de refroidissement avec des biocides. Ce traitement doit être intermittent.

Une croissance incontrôlée de microorganismes entraîne des dysfonctionnements graves dans les circuits de refroidissement. Les myxobactéries provoquent notamment des dépôts importants (biofouling) qui entravent la transmission de chaleur. Ces dépôts favorisent en outre la corrosion (corrosion des sous-couches). La corrosion induite par voie biologique, p.ex. celle de l'acier au carbone sous l'effet de bactéries réductrices de sulfate en milieu anaérobie, est bien connue. Certaines bactéries provoquent des corrosions locales des alliages chrome-nickel ou du cuivre.

Des températures élevées et le biofouling favorisent notamment le développement de la bactérie *Legionella pneumophila* et de l'amibe *Naegleria fowleri* qui représentent un risque potentiel pour la santé humaine. Les processus qui permettent leur croissance accélérée et leur propagation dans les circuits de refroidissement ne sont pas tous élucidés en détail. L'état général d'encrassement du circuit de refroidissement semble toutefois avoir une importance primordiale. On privilégie souvent l'apport de biocides comme mesure préventive (Guide des Bonnes Pratiques, 2001). La nécessité d'utiliser des biocides pour prévenir la légionellose est toutefois controversée (Werner & Pietsch, 1991).

Il convient de signaler que l'utilisation efficace de biocides dans les circuits de refroidissement suppose l'apport d'agents dispersants qui détruisent et diluent le biofilm présent dans ces circuits. Les bactéries présentes dans les circuits de refroidissement trouvent en effet des conditions de reproduction idéales dans ce biofilm constitué de biomasse retenue par des polymères. Ce biofilm se trouve souvent sur la paroi intérieure des installations du circuit.

Les annexes B1 à B3 présentent un aperçu schématique des biocides utilisés dans les eaux de refroidissement dans les différents Etats. Elles indiquent en outre les propriétés écotoxicologiques de ces biocides, les dosages mentionnés pour les circuits de refroidissement dans les sources bibliographiques et les données sur leur emploi dans quelques Etats de l'Europe occidentale. L'identification des matières actives s'est fondée sur l'évaluation d'env. 350 fiches de données sur la sécurité des produits utilisés dans les eaux de refroidissement. Dans le cadre de circuits ouverts de refroidissement, on utilise des biocides à effet oxydant rapide en raison du bref temps de séjour des eaux et de la nécessité d'une élimination rapide. Dans les circuits semi-ouverts de refroidissement, on fait également appel à des biocides organiques plus stables. Les principaux biocides sont décrits ci-après:

### **B 4.1 Composés inorganiques du chlore et du brome**

L'eau de Javel (biocide oxydant) est le biocide le plus utilisé en raison de son efficacité et de son prix avantageux.

Le composé biocide à proprement parler est le produit hydrolytique du gaz chloré dans l'eau, l'acide hypochloreux (HOCl). En présence de pH supérieurs à 8, valeurs courantes dans les circuits de refroidissement, l'effet biocide du chlore dans l'eau s'estompe car l'équilibre de dissociation entre l'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite (OCl<sup>-</sup>) est rompu à l'avantage de ce dernier. Dans ce cas, il est préférable d'utiliser l'acide hypobromeux (HOBr), plus faiblement dissociable, qui reste dominant jusqu'à un pH 9 par rapport à l'ion hypobromite (OBr<sup>-</sup>), à faible effet microbiocide. L'acide hypobromeux est

généralement obtenu sur place par ajout de bromure de sodium à l'hypochlorite de sodium (NaOCl). Comme une partie croissante de l'acide hypochloreux est strippé lors du passage dans la tour de réfrigération à mesure que le pH baisse (env. 30 à 40% pour un pH 6 et env. 10% pour un pH 8,5, cf. Holzwarth et al. 1984; Baltus & Berbee 1996), on conseille d'employer des biocides précurseurs du chlore dans les circuits semi-ouverts de refroidissement, dès lors que le pH est supérieur à 8 (Anonyme 2000).

En relation avec la composition de l'eau (entre autres la concentration en COD et en ammonium), le pH et le temps de contact, l'utilisation d'halogènes libres comme biocides donne naissance à des sous-produits désinfectants, comme les trihalométhanes, les amines chlorés et bromés ainsi que les composés organohalogénés (AOX).

Pour le traitement de l'eau potable, on remplace parfois le chlore par le dioxyde de chlore pour réduire la formation d'AOX, en particulier celle de méthanes halogénés. Le dioxyde de chlore réagit de manière nettement moins sensible au contact de molécules organiques complexes et de l'ammonium, et produit par conséquent moins d'AOX. Le dioxyde de chlore est également employé de temps en temps dans les eaux de refroidissement où il est principalement obtenu sur place par réaction de gaz chloré avec du chlorure de sodium (NaClO<sub>2</sub>). Le dioxyde de chlore est sensiblement plus volatil que l'acide hypochloreux et peut donc être plus facilement strippé des installations semi-ouvertes de refroidissement (Anonyme 1991, Groshart & Balk 2000).

#### **B 4.2 Précurseurs du chlore et du brome**

On utilise souvent des précurseurs organiques du chlore et du brome, notamment dans les circuits semi-ouverts de refroidissement. Ces précurseurs libèrent alors progressivement l'acide hypobromeux ou hypochloreux, qui sont les composés actifs à proprement parler.

On mentionnera ici tout particulièrement le composé 1-bromo-3-chloro-5,5-diméthylhydantoïne (BCDMH). Ce composé s'hydrolyse rapidement et est ajouté le plus souvent dans un flux partiel distinct (dans des eaux de refroidissement filtrées sur BCDMH) en raison de sa solubilité limitée dans l'eau (van Donk & Jenner 1996). Le 5,5-diméthylhydantoïne, résidu organique de l'hydrolyse, est considéré comme peu biodégradable; il présente cependant une faible tendance à l'adsorption (Anonyme 1994).

On utilise également de temps en temps des composés apparentés tels que le 1,3-dichloro-5,5,-diméthylhydantoïne ou le 1,3-dichloro-5-éthyl-5-méthylhydantoïne.

#### **B 4.3 Précurseur de l'ozone et de l'oxygène**

L'ozone est un biocide oxydant très efficace. En règle générale, l'ozone est ajouté continuellement aux eaux de refroidissement en très faibles concentrations comprises entre 0,1 et 0,3 mg/l (Wasel-Nielen & Baresel 1997, Viera et al. 1999 ; Schmittecker, Henke und Bergmann, 1999). La production d'ozone a lieu directement sur place par haute tension avec un apport énergétique d'env. 10 kWh par kg d'ozone. Pour les installations de refroidissement des usines de production d'énergie, ceci revient à consommer jusqu'à 0,1% de l'énergie produite pour obtenir l'ozone (Anonyme 2000). Le pouvoir d'oxydation élevé des radicaux hydroxyles, produits intermédiaires nés de la dégradation de l'ozone, fait que les constructions en plastique ou en bois peuvent être attaquées lorsque les concentrations sont élevées. Les agents dispersants organiques et les autres agents organiques de conditionnement peuvent également être attaqués par l'ozone. Pour maintenir la teneur d'ozone à un niveau bas, la teneur en substances organiques des eaux de refroidissement devrait être aussi faible que possible.

Comparée aux autres biocides oxydants, l'eau oxygénée n'est efficace qu'à partir de concentrations plus élevées (env. 15 mg/l, cf. van Donk & Jenner 1996). En raison de la dégradation catalytique du fer et du cuivre, sa demi-vie reste de courte durée. Dans quelques cas, on pourrait améliorer l'efficacité de l'eau oxygénée en utilisant des catalyseurs spéciaux.

De manière isolée, l'acide peracétique est également utilisé comme séparateur organique de l'oxygène dans les eaux de refroidissement. Lorsque les conditions sont défavorables, l'acide peracétique est corrosif. Le composé est facilement biodégradable.

#### **B 4.4 Biocides non oxydants**

Les biocides non oxydants sont exclusivement utilisés dans les circuits semi-ouverts de refroidissement où le temps de contact des eaux de refroidissement avec le biocide permet un effet suffisant. Le biocide est généralement ajouté de manière intermittente.

L'un des principaux biocides non oxydants utilisés dans les eaux de refroidissement est un mélange de composés appartenant au groupe des isothiazolinones, à savoir le 5-chloro-2-méthyl-4-isothiazoline-3-on et le 2-méthyl-4-isothiazoline-3-on, qui agissent déjà à des concentrations inférieures à 1 mg/l. Cette action se fonde sur l'inhibition de protéines cellulaires (Groshart & Balk 2000). Les isothiazolinones s'hydrolysent lentement ( $t_{1/2} = 7$  jours à 30°C et un pH 8) et sont difficilement biodégradables. Des essais en laboratoire ont néanmoins prouvé une minéralisation extrêmement faible des composés (Baltus & Berbee 1996, Krzeminski et al. 1975).

Les composés quaternaires de l'ammonium (QUATS) agissent par fixation à la membrane cellulaire et sont également difficilement biodégradables. Lorsque les eaux de refroidissement sont rejetées dans une station d'épuration, les QUATS sont en grande partie éliminés par adsorption aux boues activées. Avec un inoculum adapté et après des durées de test prolongées, on note une forte minéralisation des QUATS. Le principal représentant utilisé dans le secteur des eaux de refroidissement est le chlorure d'alkyldiméthylbenzylammonium.

L'utilisation du dibromnitrilopropionamide (DBNPA) dans le traitement des eaux de refroidissement est également largement répandue. Le composé s'hydrolyse rapidement, donnant naissance au dibromacétonitrile, aux dibromacétamides, au monobromnitrilopropionamide et au cyanoacétamide, composés ayant également en partie un effet biocide. On ne dispose de données que sur la dégradation spécifique du DBNPA (Blanchard et al. 1987). Il est vraisemblablement difficilement biodégradable (Groshart & Balk 2000). On compte aussi dans le groupe des organo-bromés les composés 2-brome-2-nitropropane-1,3,diol (Bronopol) et bêta-brome-bêta-nitrostyrène, dont on ne connaît pas le mode de dégradation, le Bronopol s'hydrolysant lentement ( $t_{1/2} = 14$  j à 30°C et un pH 8), le bêta-brome-bêta-nitrostyrène, en revanche, rapidement ( $t_{1/2} = 20$  min à 30°C et un pH 8) (Baltus & Berbee 1996). Aux Pays-Bas, on utilise plus fréquemment le DBNPA que les isothiazolinones.

Le glutardialdéhyde est également utilisé de manière relativement fréquente dans les eaux de refroidissement. Son impact repose sur la dénaturation des protéines. Comparé à d'autres biocides, le glutardialdéhyde est moins toxique pour les organismes aquatiques, sa concentration doit donc être d'autant plus élevée. Ce composé est facilement biodégradable.

Pour éviter que les microorganismes ne deviennent résistants aux biocides utilisés, on utilise aussi souvent des produits combinant plusieurs biocides.

Une des conditions fondamentales que doivent remplir les biocides employés dans les eaux de refroidissement est celle d'une baisse relativement rapide de leur nocivité ou de leur effet biocide. Il est sinon à craindre que leur effet toxique se poursuive dans le cours d'eau, notamment dans le cas d'eaux de refroidissement directement rejetées. Il faut

donc que les biocides s'hydrolysent et/ou se biodégradent rapidement. Dans le cas de rejets indirects via stations d'épuration communales, il convient de s'assurer que l'épuration biologique des eaux usées ne soit pas restreinte et que les biocides soient retenus dans la station d'épuration. Les biocides devraient de préférence être biodégradables. L'élimination par adsorption aux boues activées (cf. QUATS) protège certes le milieu récepteur de la station d'épuration, le problème reste toutefois entier si les boues d'épuration sont ensuite utilisées en agriculture ou en sylviculture.

On peut déterminer l'élimination de l'effet biocide soit en laboratoire soit sur place dans une installation de refroidissement donnée. Il n'existe pas cependant de dispositions à validité générale pour l'établissement des courbes de décroissance en laboratoire. Des essais statiques ont été proposés par les fabricants à partir de concentrations relativement élevées sur les boues activées (0,5 g de matière sèche/l), afin de simuler l'impact d'un éventuel biofilm dans le circuit de refroidissement (Scheidel et al. 1996). D'autres auteurs déterminent par contre les courbes de décroissance en essai statique sans apport d'inoculum (Baltus et al. 1999, Gellert & Stommel 1995, Gartiser & Scharmann 1993).

## **B 5 La directive communautaire 98/8/CE sur les biocides**

La directive 98/8/CE concernant la mise sur le marché des produits biocides contient une procédure d'autorisation des biocides. Les biocides sont des substances ou des préparations qui sont destinées à détruire des organismes ou à en réduire du moins les fonctions vitales. Ils sont employés entre autres comme produits de protection du bois, comme désinfectants, comme agents de conservation dans les processus, comme insecticides et comme rodenticides. Les biocides utilisés dans les eaux de refroidissement relèvent également de cette directive. Ce n'est souvent que le domaine d'application qui différencie les produits biocides et les produits phytopharmaceutiques, ces derniers ne servant qu'à assurer la production végétale en agriculture et en horticulture.

Le délai de transposition de cette directive en droit national est arrivé à échéance le 13 mai 2000. Aux termes de cette directive, les produits biocides devant être mis sur le marché dans la communauté après cette date et contenant des matières actives n'ayant pas été préalablement mises sur le marché à des fins biocides doivent être soumis à une procédure nationale d'autorisation avant d'être mis sur le marché.

Dans le cadre de cette procédure d'autorisation, les autorités d'octroi compétentes prennent une décision sur l'octroi d'autorisation du produit biocide, celle-ci devant reposer sur une documentation détaillée des propriétés du produit.

Pour se voir octroyer une autorisation, le produit biocide doit répondre à des conditions minimales et notamment n'avoir aucun effet inacceptable sur l'homme et sur l'environnement, être suffisamment efficace et renfermer une matière active figurant dans l'annexe 1 de la directive „Biocides“, c'est-à-dire dans la liste dite „positive“.

Les matières actives déjà sur le marché avant le 14 mai 2000 dans un produit biocide sont considérées comme des „anciennes“ matières actives et les produits biocides qui renferment cette matière active sont considérés comme des „anciens“ biocides. A compter du 14 mai 2000, les anciennes matières actives et les anciens biocides ne peuvent être mis sur le marché selon les anciennes réglementations des Etats membres que pendant une période maximale de 10 ans, c'est-à-dire jusqu'en mai 2010.

Etant donné que la plupart des Etats membres de la CE ne disposaient pas jusqu'à présent de réglementation spécifique pour les produits biocides, on ne sait pratiquement rien quant au nom et à la quantité de matières actives et produits biocides présent sur le marché communautaire. Il convient donc, dans la première étape du programme de vérification, d'identifier les matières actives déjà mises sur le marché.

Il est prescrit en outre une „étape de notification“, dans laquelle les fabricants, formulateurs ou importateurs doivent nommer de telles anciennes matières actives pour lesquelles ils sont disposés à communiquer toutes les informations pertinentes pour l'évaluation du risque et pour la prise de décision sur l'inscription éventuelle de la matière active dans la liste positive.

Les dispositions transitoires prévues dans la directive „Biocides“, notamment celles concernant le maintien sur le marché pour 10 ans au maximum, ne doivent s'appliquer qu'à ces anciennes matières actives notifiées. Les anciennes matières actives non notifiées ne peuvent plus être maintenues sur le marché après un délai provisoire.

Un soumissionnaire doit attester le sérieux de sa notification en présentant au préalable quelques informations succinctes, ceci pour éviter que les soumissionnaires – connaissant les avantages que font entrevoir les réglementations transitoires – ne nomment d'anciennes matières actives pour lesquelles ils ne sont pas disposés à fournir des dossiers complets pour contrôle.

Sur la base de cette étape de notification et de transmission des données, il convient de déterminer dans la deuxième étape du programme de contrôle dans quel ordre les anciennes matières actives notifiées doivent être examinées. Cet ordre se fonde sur le

critère du risque: quand les données disponibles sur une matière active mettent en évidence un risque potentiel élevé, cette matière active se voit attribuer une haute priorité. En parallèle à la fixation d'un ordre de priorité pour l'examen des matières actives, les Etats membres font rapport sur des matières actives spécifiques: l'Etat faisant rapport procède à une évaluation du risque de ses matières actives et prépare ainsi la décision communautaire sur l'inscription ou la non-inscription de la matière active dans la liste positive.

Des décisions nationales sont à prendre pour l'autorisation des produits biocides renfermant une matière active donnée, dès que cette matière active a été inscrite dans l'annexe 1; à l'opposé, si la matière active n'est pas inscrite dans la liste positive, une interdiction de mise sur le marché doit être prononcée à l'échelle communautaire.

En partant d'une estimation réaliste du temps nécessaire à la notification, la fixation des priorités et la collecte des dossiers, il ressort que l'évaluation à proprement parler des matières actives au cours de la deuxième étape du programme de contrôle ne débutera vraisemblablement pas avant environ cinq ans. Avec le règlement 1986/2000 du 7 septembre 2000 sur la première étape du programme de contrôle, la Commission de l'UE a posé les premiers jalons des travaux d'identification et de notification des anciennes matières actives.

## **B 6 Surveillance des biocides dans les rejets d'eaux de refroidissement**

Parallèlement aux perfectionnements que réalisent les entrepreneurs pour réduire plus encore les apports de biocides dans les eaux de refroidissement, les autorités de surveillance ont pour tâche de protéger les cours d'eau et la santé publique contre les risques, en veillant au respect des dispositions nationales et internationales. La liste des prescriptions éventuelles à appliquer aux autorisations, présentée ci-dessous, expose à titre d'exemple les différentes possibilités qu'ont les autorités de surveillance pour empêcher les atteintes aux cours d'eau et/ou à la santé publique:

- interdire l'utilisation de certains produits (p.ex. les composés de chrome et de mercure, les organoétains et le mercaptobenzthiazol);
- limiter certains paramètres comme p.ex. les AOX ou le chlore libre dans les rejets d'eaux de refroidissement dans les cours d'eau;
- remplacer certains biocides par des produits moins dangereux (par exemple le chlore par le dioxyde de chlore)
- limiter les effets écotoxicologiques des rejets d'eaux de refroidissement au moyen de biotests, p.ex. le test sur les bactéries lumineuses.

Toutes les possibilités présentées ont déjà été mises en œuvre dans de cadre d'autorisations.

### **Allemagne**

En République fédérale d'Allemagne, les rejets d'eaux de refroidissement font l'objet de prescriptions légales limitantes visées à l'article 7a de la loi fédérale sur le régime des eaux. Ces exigences sont précisées plus concrètement dans les dispositions des annexes de l'ordonnance sur les eaux usées.

Pour les rejets d'eaux de refroidissement, l'annexe 31 (traitement de l'eau, systèmes de refroidissement, création de vapeur) fixe les dispositions suivantes :

## 1. Dispositions générales

A l'exception de phosphonates et de polycarboxylates, les eaux usées ne doivent pas contenir d'agents complexants organiques n'atteignant pas un taux de dégradabilité de COD de 80 pour cent, conformément à la norme DIN EN 29888 (édition de 1993).

Les eaux usées ne doivent pas contenir de composés de chrome ou de mercure, de nitrites, de composés organométalliques (composés métal-carbone) ou de mercaptobenzthiazol, ni non plus de composés de zinc issus des produits de conditionnement d'eaux de refroidissement provenant de purges de déconcentration des circuits principaux de refroidissements des centrales.

Des matières actives biocides ne doivent pas être utilisées dans les circuits ouverts de refroidissement à l'eau fraîche des centrales.

Les eaux usées produites par refroidissement à l'eau fraîche en circuit ouvert ou en flux de sortie dans les processus industriels, de même qu'en flux de sortie et dans les purges de déconcentration des circuits de refroidissement des centrales, ne peuvent contenir de matières actives microbiocides (à l'exception de l'eau oxygénée ou de l'ozone) que lorsqu'est effectué un traitement intermittent.

Les dispositions sont estimées respectées quand les substances indiquées ne sont pas utilisées, que toutes les substances d'exploitation et tous les adjuvants sont consignés dans un registre d'exploitation et que sont disponibles des informations de fabrication indiquant que les produits incriminés ne sont pas contenus dans les substances d'exploitation et les adjuvants.

## 2. Dispositions concernant les eaux usées produites par les systèmes de refroidissement au point de rejet

	Purges de déconcentration de circuits principaux de refroidissement dans les centrales (eaux de purges de déconcentration des circuits de refroidissement)	Purges de déconcentration d'autres circuits de refroidissement
	échantillon instantané (mg/l)	
Demande chimique en oxygène (DCO)	30	40 une valeur de 80 est à respecter après nettoyage avec agents dispersants
Composés phosphoriques exprimés en phosphore total d'après la norme DIN EN ISO 11885 (édition d'avril 1998)	1,5 une valeur de 3 est à respecter si ne sont utilisés que des composés phosphoriques inorganiques	3 Une valeur de 4 est à respecter si ne sont utilisés que des agents de conditionnement sans zinc  Si les agents de conditionnement sans zinc ne contiennent que des composés phosphoriques inorganiques, la valeur à respecter est de 5

### 3. Dispositions sur les eaux usées des purges de déconcentration d'autres systèmes de refroidissement avant mélange

		échantillon instantané (mg/l)
zinc		4
organo-halogénés adsorbables (AOX)		0,15

### 4. Dispositions à appliquer aux eaux usées d'installations de refroidissement sur le lieu de leur production

Dispositions à appliquer aux eaux usées issues des secteurs suivants après traitement intermittent avec des matières actives microbiocides

		Eaux usées issues du refroidissement à l'eau fraîche des processus industriels et commerciaux et de centrales en sortie	Purges de déconcentration de circuits principaux de refroidissement de centrales (eaux usées de purges de circuits de refroidissement)	Purges de déconcentration d'autres circuits de refroidissement
		Echantillon instantané		
Organo-halogénés adsorbables (AOX)	mg/l	0,15	0,15	0,5
Dioxyde de chlore et autres oxydants (exprimés en chlore)	mg/l	0,2	0,3	0,3
Inhibition des bactéries lumineuses ( $G_L$ )			12	12

Les dispositions relatives à l'inhibition des bactéries lumineuses sont jugées respectées quand les purges de déconcentration restent en circuits fermé jusqu'à ce que, conformément aux informations du fabricant sur les concentrations d'utilisation et les propriétés de dégradation, une valeur  $G_L$  égale ou inférieure à 12 soit atteinte et que ceci ait été consigné dans un registre d'exploitation.

#### Suisse

Les dispositions environnementales pertinentes concernant la fabrication et l'utilisation de produits chimiques de toute nature sont fixées dans l'ordonnance du 9 juin 1986 sur les substances dangereuses pour l'environnement (ordonnance sur les substances, Osubst). L'Osubst contient d'une part des restrictions et des interdictions concrètes sur la fabrication et l'utilisation de substances spécifiques et d'autre part des principes d'auto-contrôle adressés aux fabricants sur l'impact des substances sur l'environnement.

Des dispositions concrètes sur la fabrication et l'utilisation de substances pour les circuits de refroidissement ne figurent pas dans l'Osubst. Les fabricants ont néanmoins à



respecter les dispositions générales de l'Osubst, notamment l'auto-contrôle et les dispositions concernant l'interdiction de substances spécifiques et l'étiquetage des produits, y compris la remise de modes d'emploi pour leur utilisation et leur élimination sans effet nuisible.

### **Pays-Bas**

L'utilisation de tout adjuvant dans les eaux de refroidissement est soumise à autorisation aux Pays-Bas. Dans la demande d'autorisation, les entreprises doivent donner des informations suffisantes sur les propriétés environnementales des adjuvants proposés, sur les techniques utilisées permettant d'éviter les rejets d'adjuvants et de réactifs dans les eaux de surface ainsi que sur les impacts de ces rejets sur la qualité du milieu récepteur.

Les entreprises doivent respecter l'état de la technique afin d'éviter ou de limiter les émissions dues à l'utilisation des adjuvants. Il convient de ne pas dépasser les normes de qualité des eaux en vigueur au niveau local.

Aux Pays-Bas, l'eau de Javel est l'adjuvant le plus employé pour conditionner les eaux de refroidissement. Des programmes ont été établis pour examiner l'utilisation de cet adjuvant et le réduire en tant qu'agent de conditionnement des eaux de refroidissement. Le flux de composés organiques halogénés imputable à l'utilisation d'eau de Javel dépend en grande partie de la quantité d'adjuvant utilisé pour le conditionnement des eaux de refroidissement. C'est pourquoi il est stipulé dans les autorisations que les exploitants sont tenus d'informer les administrations chargées de la gestion des eaux des quantités d'eau de Javel utilisées par an pour conditionner les eaux de refroidissement. On a ainsi pu déterminer les quantités utilisées par an.

Il n'existe pas aux Pays-Bas de limites d'émission pour les adjuvants des eaux de refroidissement. Il existe cependant des valeurs d'orientation pour l'utilisation de l'eau de Javel dans les circuits ouverts de refroidissement :

- 0,2 mg/l de chlore libre pour un dosage continu
- 0,2 mg/l de chlore libre comme moyenne sur 24 h et une valeur maximale de 0,5 mg/L de chlore libre pour un dosage intermittent.

Bien qu'il n'existe pas de limites d'émission, les valeurs d'orientation susmentionnées sont parfois intégrées dans les autorisations comme valeurs limites.

### **France**

En France, les rejets d'eaux de refroidissement doivent, comme tout rejet industriel, respecter des conditions générales (non toxicité, absence d'impact, etc.), des valeurs limites de rejets (normes) ainsi que des conditions de surveillance (paramètres suivis et fréquence de mesure). Par ailleurs, l'exutoire (milieu naturel, réseau de collectivité, transport vers un centre spécialisé dans le traitement des déchets, etc.) des rejets doit être défini en fonction de la composition de ceux-ci.

Cette réglementation est notamment décrite dans l'arrêté ministériel du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation.

Les rejets de circuits de refroidissement sont donc pris en compte dans les arrêtés préfectoraux d'autorisation d'exploiter qui précisent l'ensemble des dispositions à respecter pour chaque industrie.

Il n'existe donc pas en France de réglementation spécifique à ces rejets particuliers, en dehors d'un paragraphe de l'arrêté du 2 février 1998 où il est précisé que le refroidissement en circuit ouvert est interdit sauf autorisation explicite par l'arrêté préfectoral, c'est-à-dire en pratique si une étude technico-économique a prouvé qu'une autre solution est préférable.

## B 7 Conclusions

Dans certains cas, il peut s'avérer justifié d'utiliser des biocides dans les circuits de refroidissement, même si ces substances sont supposées avoir un impact négatif sur l'environnement. Ceci peut notamment être le cas pour des raisons d'hygiène publique, étant donné que l'utilisation contrôlée de ces matières actives biocides peut contribuer à limiter la propagation d'organismes pathogènes dans les eaux ou dans l'atmosphère.

En général, comme en cas particulier, il existe un grand nombre d'options pour perfectionner l'apport de biocides dans le but de réduire l'impact négatif sur les eaux. Les principales sont les suivantes :

- optimiser les quantités de substances biocides mises en œuvre et améliorer la surveillance de leurs concentrations et celle du biofouling
- sélectionner des biocides d'eaux de refroidissement respectueux de l'environnement (p.ex facilement biodégradables) et déterminer les quantités nécessaires au cas par cas sur la base d'analyses spécifiques
- lorsque c'est possible, préférer utiliser des circuits de refroidissement exempts d'eaux usées (refroidissement à l'air) après une étude technico-économique , ou des circuits de refroidissement ne nécessitant pas de biocides (p.ex. remplacement par une épuration mécanique/physique)

Par ailleurs, il convient d'examiner d'autres options (non hiérarchisées) qui, dans certains cas, peuvent contribuer sensiblement à améliorer la protection des eaux :

- perfectionner la conception du circuit de refroidissement (en éliminant p.ex. les angles morts et le surdimensionnement)
- utiliser des installations automatiques de nettoyage des tuyaux avec des billes spongieuses
- utiliser des filtres de lavage automatiques à contre-courant à l'entrée des eaux de refroidissement
- utiliser des ultrasons et des champs électromagnétiques dans le but d'éviter la formation de biofilms
- traiter différemment les eaux usées de refroidissement (p.ex. prétraitement, traitement à la chaleur, traitement des flux partiels)
- utiliser des matériaux et revêtements peu sensibles à la corrosion
- éviter les fuites de process, notamment celles de matériaux organiques
- soumettre les eaux usées de refroidissement à un traitement final
- contrôler les rejets d'eaux de refroidissement
- renforcer l'utilisation d'eau oxygénée et/ou le traitement aux rayons ultraviolets
- éviter d'utiliser des composés chlorés et bromés anorganiques ni des précurseurs de chlore et de brome lors du dosage continu dans les circuits ouverts de refroidissement des centrales
- utiliser des agents dispersants pour dissoudre les biofilms

- procéder à une épuration mécanique / physique dans les installations ayant un débit très élevé d'eau de refroidissement
- renoncer le plus possible aux composés inorganiques de chlore et de brome ainsi qu'aux précurseurs de chlore et de chrome
- Prévoir des récipients de rétention pour l'ensemble du liquide de refroidissement en cas de travaux de maintenance ou de réparation sur les circuits fermés de refroidissement. Cette mesure tient compte du fait que les circuits de ce type génèrent également des rejets dus aux purges ou lors des travaux de maintenance ou de réparation. Il est nécessaire de prévoir des récipients de rétention pour ces eaux qui peuvent présenter une toxicité importante et doivent donc faire l'objet d'une gestion adéquate.

## Bibliographie sur les circuits de refroidissement

- Anonym. 1991: Betz Handbook of Industrial Water Conditioning, 9th ed. edition. Betz Laboratories, Inc., Trevose, USA.
- Anonym. 1994: Biocides in Cooling Water Systems. Consultants in Environmental Sciences Limited by order of the U.K. Department of the Environment, Kent, U.K.
- Anonym. 2000: Draft Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems. European Commission Joint Research Centre, European IPPC Bureau.
- Baltus, C. A. M., & R. P. M. Berbee. 1996: Het gebruik van biociden in recirculatiekoelsystemen. RIZA rapport 96.036, Rijksinstitute voor Integral Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling RIZA, Lelystad.
- Baltus, C. A. M., L. C. M. Kerkum, & P. G. M. Kienhuis. 1999: Acute toxiciteit van koelwaterlozingen uit recirculatiekoelsystemen. RIZA rapport 99.025, Rijksinstituut voor Integraal Zoetwaterbeheer en Afvalwaterbehandeling, Lelystad.
- Blanchard, F. A., S. J. Consior, & D. L. Hopkins. 1987: 2,2-Dibromo-3-nitrilopropionamid (DBNPA) chemical degradation in natural waters - experimental evaluation & modelling of competitive pathways. *Water Res.* **21**:801-807.
- BREF 2000: Intergrated Pollution Prevention and Control – Reference Document on the application of Best Available Techniques to Industrial Cooling Systems, Joint Research Centre, European IPPC Bureau, Sevilla, November 2000
- Donk, M. van., Jenner, H. A. 1996: Optimization of biofouling control in industrial cooling water systems with respect to the environment, Edit. KEMA, by order of RIZA (Arnhem (NL)).
- Gartiser, S., & R. Scharmann. 1993: Biologische Testverfahren im Bereich des Abschlammwassers von Kühlturmkreisläufen. *Wasser, Abwasser, Praxis*:402-407.
- Gellert, G., & A. Stommel. 1995: Untersuchung über die Hemmwirkung von Kühlwasser auf die Lichtemission und auf das Wachstum von Leuchtbakterien. *Korrespondenz Abwasser* **42**:1324-1333.
- Groshart, C. P., & F. Balk. 2000: Biocides. Association of River Waterworks RIWA, Amsterdam.
- Guide des Bonnes Pratiques, Legionella et tours aéroréfrigérantes, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement, juin 2001
- Holzwarth, G., R. G. Balmer, & L. Soni. 1984: The Fate of Chlorine and Chloramines in Cooling Towers. *Water Res.* **18**:1421-1427.
- Krzeminski, S. F., C. F. Brackett, & J. D. Fisher. 1975: Fate of microbicidal 3-Isothiazolone compounds in environment: modes and rates of dissipation. *Agricultural and food chemistry* **23**:1060-1068.
- Scheidel, R. G., H. Steinlein, & W. Weindel. 1996: Abklingverhalten von Mikrobiziden im Kühlwasser. *Chemie Technik* **25**:402-407.

Schmittecker, B.M., K.-P. Henke & R. Bergmann, 1999: Kühlwasserbehandlung mit Ozon. VGB Kraftwerkstechnik 4/99: 82-87.

Viera, M. R., P. S. Guiamet, M. F. L. de Mele, & H. A. Videla. 1999: Use of dissolved ozone for controlling planctonic and sessile bacteria in industrial cooling systems. International Biodeterioration & Biodegradation **44**:201-207.

Wasel-Nielen, J., & M. Baresel. 1997: Kühlwasserbehandlung mit Ozon in der Hoechst AG im Vergleich zu anderen mikrobiziden Verfahren. VGB Kraftwerkstechnik **77**:130-134.

Werner, H.-P. & M. Pietsch, 1991: Bewertung des Infektionsrisikos durch Legionellen in Kühlkreisläufen von Kraftwerken. VGB Kraftwerkstechnik **71**, Heft 8: 785-787.

## Matières actives biocides dans les eaux de refroidissement – propriétés écotoxicologiques

Matières actives	CAS EINECS	Génotoxicité		Ecotoxicité				Dégradabilité	
		Ames	umuC	Daphnies CE50 (mg/l)	Poissons CL50 (mg/l)	Algues CE50 (mg/l)	Bactéries CE50 (mg/l)	Dégradation finale (consommation d'oxygène, développement de CO2)	Autres informations
chlore  R 23/36/ 37/ 38/50	7782-50-5 231-959-5	+/-		0,1 (48 h) 0,02 (96 h)	0,1 (96 h) PP 0,44 (96 h) LM 0,2 (96 h) O	1- 9 Ankistro- desmus falc.			
hypochlorure de sodium  R 31/34	7681- 52- 9 231- 668- 3	+/-		2,1 (96 h)	5,9 (96 h) PP 0,07 (48h) O	0,11 (24 h) Dunaliella tertiolecta	100 Vibr.f. 14 BS		
dioxyde de chlore  R 6/8/26/34/50	10049-04-4 233-162-8	+		0,063 (48 h)	0,15 (96 h) LM 0,17 (96 h) PP				
chlorure de sodium	7758-19-2 231-836-6	+		>1 (48 h) 0,03 (48 h) Crustacea 0,29 (48 h) Crustacea	>500 (96 h) B 530 L 5-10 PR 50 L				
acide trichloroisocyanique  R 8/22/31/36/37/50/53	87-90-1 201-782-8	-		0,21 (48 h)	0,3 (96 h) LM 0,3 (96 h) O		0,63 Vibr.f.	0% en 14 j OCDE 301 C	
1, 3- dichloro- 5- éthyl- 5- méthylhydantoïne  R 8/22/26/34/43/50 (nouvelle substance, n° d'enregistrement : 87- 06- 070)	89415-87-2 401-570-7			0,95 (48 h)	1,1 (96 h) O				

Matières actives	CAS EINECS	Génotoxicité		Ecotoxicité				Dégradabilité	
		Ames	umuC	Daphnies CE50 (mg/l)	Poissons CL50 (mg/l)	Algues CE50 (mg/l)	Bactéries CE50 (mg/l)	Dégradation finale (consommation d'oxygène, développement de CO2)	Autres informations
1,3- dichloro- 5, 5- diméthylhydantoïne	118-52-5 204-258-7	-							
1-bromo- 3- chloro- 5, 5- diméthylhydantoïne	32718-18-6 (16079- 88- 2) 251-171-5 (240- 230- 0)			0,42 (48 h) 0,75 (48 h)	0,4 (96 h) O 0,5 (96 h) LM	200 (72 h) ScS		produit d'hydrolyse; la diméthylhydantoïne est considérée moyennement dégradable à persistante	
bromure de sodium (utilisé en relation avec NaOCl)	7647- 15- 6 231- 599- 9			5800 (48 h) 27 (21 j)	16479- 18441 PP >2000 O 225 (96 h) PR 2,5 (28d) PR chr.	8000 (72 h) ScS			
bromure d'ammonium (utilisé en relation avec NaOCl)	12124-97-9 235-183-8	-		>1000 (48 h) produit	>1000 (96 h) LM und O produit				
hypobromure de sodium (produit réactif de NaBr ou NH4Br avec NaOCl)	13824- 96- 9 237- 520- 4								
ozone	10028- 15- 6 233- 069- 2	-		0, 03 (CE30)	0,0093 (96 h) O				
eau oxygénée	7722- 84- 1 231- 765- 0	+/-	+	7,7 (24 h)	35 (24 h) L 42 (48 h) CC 16,4 (96 h) PP	2,5 (72 h) CV 7,3 ScQ	11 (CE10) Ps. p. 16 Vibr.f. 90 ECO (Robra)		
R 8/34									
monopersulfate de potassium	70693- 62- 8 274- 778- 7			5,3 (24 h)	32 (96 h NOEC) B 56 (96 h CL100) B		179 (18 h) Ps. p.		

Matières actives	CAS EINECS	Génotoxicité		Ecotoxicité				Dégradabilité	
		Ames	umuC	Daphnies CE50 (mg/l)	Poissons CL50 (mg/l)	Algues CE50 (mg/l)	Bactéries CE50 (mg/l)	Dégradation finale (consommation d'oxygène, développement de CO2)	Autres informations
acide peracétique	79- 21- 0 201- 186- 8	-		6,6 (24 h) 3,3 (48 h) 0,22 (48 h)	22 S (24 h) 13 S (96 h)	1,3 (72 h) ScS	0,22 Vibr. f. 1,85 Ps. p	> 70% BSB 78% en 30 j OCDE 301D	56% OCDE 303 A
R 7/10/20-22/35/50									
glutardialdéhyde	111- 30- 8 203- 856- 5	+/-	+	18 (24 h) 14 (48 h)	10- 100 (96 h) L 22,4 (96 h) LM 23,7 (96 h) O	0,61 (72 h) ScS 0,84 (96 h) ScS	76 Vibr. f. (5 Min.) 13,3 (17 h) Ps. P. 540 BS	74% en 28 j OCDE 301D	90-100% en 28 j OCDE 301 A 86% après 49 j OCDE 303A
R 23/25/34/42/43/50									
2,2-dibromo-3- nitrilopropionamide (DBNPA)	10222- 01- 2 233- 539- 7			0,86 (48 h) 0,71 (48 h)	1 (96 h) O 1,12 (96 h) PR 1,3 (96 h) LM	0,3 (96 h) SeC 0,29 (72 h) RS	0,293 Vibr. f.	hydrolyse en dibromacéto- nitrile, dibromacétamide, acide dibromacétique, monobromo- nitrilopropionamide	
2- bromo- 2- nitropropane- 1, 3- diol (Bronopol)	52- 51- 7 200- 143- 0			1,4 (48 h)	41,2 (96 h) O 35,7 (96 h) LM	0,02-0,05 (0- 72 h) ScS			
R 21/22/37-41/50/53									
bêta- bromo- bêta- nitrostyrène	7166- 19- 0 230- 515- 8	+		0,024 (48 h) 0,093 (48 h)	0,017 (96 h) LM 0,24 (96 h) PR 0,027 (96 h) O	0,056 (72 h) RS	0,007 Vibr. f.		
1, 2- benzisothiazol- 3( 2H)- on	2634- 33- 5 220- 120- 9	-		2,1 (48 h) 0,7 (48 h NOEC)	2,4 (96 h) O 3,4 (96 h) O	0,06 Pseudo- kirchnerella s.	0,4 Ps.p.		
R 22/38/43/50									
mélange de 5- chloro- 2-	26172- 55- 4	+		0,15 (48 h)	0,12 (144 h) PP	0,05 (72 h)	0,065 Vibr.		14C boues



Matières actives	CAS EINECS	Génotoxicité		Ecotoxicité				Dégradabilité	
		Ames	umuC	Daphnies CE50 (mg/l)	Poissons CL50 (mg/l)	Algues CE50 (mg/l)	Bactéries CE50 (mg/l)	Dégradation finale (consommation d'oxygène, développement de CO2)	Autres informations
méthyl- 4- isothiazoline-3-on et 2-méthyl-4-isothiazoline-3-on  R 23-25/34/43/50/53	(2682-20-4) 247- 500- 7 (220-239-6)			0,139 (48 h) 4,7 (48 h)	0,14 (144 h) O 0,21 (96 h) PR	RS	f. 5,7 Ps. P.		activées, semi- continu 18,3 - 23,6%
3, 5- diméthyl- tétrahydro- 1, 3, 5-thiadiazine- 2- thione (= Dazomet)  R 22/36/50/ 53	533- 74- 4 208- 576- 7	-		0,3 (48 h) 0,009 (48 h NOEC)	0,46 (96 h) LM 0,16 (96 h) O	1 (96 h) ScS	1,8 (CE10) Ps. p. 20 (ECO) BS		> 60 (OCDE302B)
4,5-dichloro-(3H)- 1,2-dithiol-3- on	1192- 52- 5 214- 754- 5			0,7 (24 h) <0,018 (16 j NOEC)	0,014 (96 h) O 0,018 (96 h) LM	13 - 17 (72 h)			
4-chloro-2( tert-butylamino)-6- (éthylamino)-S-triazine (= terbutylazine)  R 22/51/53	5915- 41- 3 227- 637- 9			21,2 (48 h) 0,9 (21 j NOEC)	4,6 (96 h) O 52 (96 h) LM 1,6 (96 h) PR	0,019 (5 j) ScS			Analyses des sols uniquement disponibles
2-méthyl-thio-4-tert.butylamino- 6-cyclo-propylamino-s-triazine  R 43/50/53	28159-98-0			66 (24 h)	4 (96 h) B 0,94 (96 h) O 2,9 LM	0,01 (produit)			
ester méthylénique de l'acide thiocyanique  R 25/26/34/43/50	6317- 18- 6 228- 652- 3			0,07 (48 h) 0,031 (21 j)	0,24 (96 h) O 0,39 (96 h) PR 0,21 (96 h) LM	0,01 SeC 0,04 (96 h) CP	0,054 Vibr.f.	hydrolyse rapide dans l'eau Wasser	
chlorure d'alkylbenzoldiméthylammonium (chlorure de benzalkonium)	8001- 54- 5 (68391- 01- 5; 68424-85-1) 269- 919- 4 (270-325-2;	-	-	0,057 - 0,1	2,3 L 2,1 (< 12h) LM 3,2 (< 12 h) O	0,024 - 0,051 ScS	0,073 Vibr. f. 4,1 Ps. p. 13 - 55 BS	36- 43% en 28 j OCDE 301D; 12-100% OCDE 301B; 65- 87% OCDE	72- 88% en 14 j OCDE 301E; 95% en 25 j OCDE 301E; 93% OCDE

Matières actives	CAS EINECS	Génotoxicité		Ecotoxicité				Dégradabilité	
		Ames	umuC	Daphnies CE50 (mg/l)	Poissons CL50 (mg/l)	Algues CE50 (mg/l)	Bactéries CE50 (mg/l)	Dégradation finale (consommation d'oxygène, développement de CO2)	Autres informations
chlorure de diméthylcocobenzylammonium R 21/22	(264-151-6)  61789-71-7				1,7 (96 h) O produit			301C	302B; 83% OCDE 303A
chlorhydrate de dodécylguanidine(DGH)	13590- 97- 1 237- 030- 0				2,0 (96 h) LM 4,2 (96 h) O			23% en 28 j OCDE 301 D (produit)	20% en 28 j OCDE 302 B (produit)
hydrochlorure de poly- (hexaméthylène)- biguanide  R 36/51/53	32289- 58- (035708- 79- 3) (27083- 27- 8)				3,2- 13 (96h) O		1,3 (400 h) NH	13,5% en 28 j OCDE 301 D	
bleu de méthylène	61-73- 4 200-515- 2	+/-		2,26 (48 h) 4,93 (24 h)	13 (48 h) Oryzias latipes 8 (96 h) Mystus vittatus		nitrification non inhibée avec 100 mg/l		
poly(oxy-1,2-éthandiyl),alpha- phényl-omega-hydroxy ( = glycol, polyéthylènes, monophényléther)	9004- 78- 8								
chlorure de tétra-alkyl- phosphonium	81741- 28- 8 279- 808- 2								

Matières actives	CAS EINECS	Génotoxicité		Ecotoxicité				Dégradabilité	
		Ames	umuC	Daphnies CE50 (mg/l)	Poissons CL50 (mg/l)	Algues CE50 (mg/l)	Bactéries CE50 (mg/l)	Dégradation finale (consommation d'oxygène, développement de CO2)	Autres informations

Abréviations:

a) + = effet; - = aucun effet; +/- = données contradictoires

b) poissons: B= Brachydanio rerio; L = Leuciscus idus; PP = Pimephales promelas; PR= Poecelia reticulata; LM = Lepomis macrochirus; O = Onchorhynchus mykiss = Salmo gairdneri; CC = Cyprinus carpio; chr. = chronique

c) bactéries: Vibr. f. = Vibrio fischeri; Ps. p. = Pseudomonas putida; BS = boues activées; NH = inhibition de la nitrification

d) algues: SeC= Selenastrum capricornutum; ScS= Scenedesmus subspicatus, ScQ= Scenedesmus quadricauda; CV= Chlorella vulgaris; CP= Chlorella pyrenoidosa; SkC= Skeletonema costatum; RS= Raphidocelis subcapitata;

CR= Chlamydomonas reinhardtii

## Dosage de biocides sélectionnés dans les circuits de refroidissement

Matière active	Concentration de substance active mg/l		
<b>Biocides oxydants</b>			
	1)	2)	3)
hypochlorure de sodium	0,1 - 0,2 (chlore actif)	1 - 5	0,1-0,2 (chlore actif)
1-bromo-3-chloro-5,5-diméthylhydantoïne	2 - 7	0,2 – 5	1-4
ozone	0,015 - 0,2	0,015 - 0,2	0.1-0.2
eau oxygénée		1 – 5	>50
<b>Biocides non oxydants</b>			
glutardialdéhyde	25 - 50	11 – 200	25-50
2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide (DBNPA)	4 - 10	1 – 50	4-10
2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (bronopol)	1 - 25	1 – 25	1-5(*)
β-bromo-β-nitrostyrène	1 - 5	4 – 20	1-5(*)
isothiazolinones	1 - 5	1 – 30	1-2
bisthiocyanate de méthylène	2 – 6	0,8 – 5	2-6(x*)
composés quaternaires d'ammonium	3 – 50	5 – 40	3-15

sources:

1) Baltus &amp; Berbee, 1996

2) Consultants in Environmental Sciences, 1994

3) Gartiser , 2002 : Umweltverträgliche Chemikalien in der Kühlwasserkonditionierung (uba-texte, non publié)

(x) impossible à vérifier, étant donné que ces matières actives ne sont utilisées qu'en combinaison avec d'autres matières actives.

## Annexe B3

### Informations sur l'utilisation de quelques biocides dans les eaux de refroidissement en kg/a

Groupe	Matière active	UK <sup>1) 3)</sup>	NL <sup>1)</sup>	F <sup>1)</sup>	D <sup>2)</sup>	CH <sup>1)</sup>
<b>Biocides oxydants</b>						
A base de chlore	Hypochlorure de sodium	731.000	2.100.000	500.000-800.000	674.000	300.000-500.000
	Chlore				184.000	
	Dichlorisocyanurate de sodium	19.300		<1.000		<1.000
	Dioxyde de chlore	13.000		faible mais croissante		
A base de brome	Bromure de sodium	356.000				
	Hypobromite de sodium				44.000	<5.000
	1-bromo-3-chloro-5,5-diméthylhydantoïne (BCDMH)	286.000		<5.000	1.830.000	<5.000
Divers	Ozone	0		<1.000	3.000	<1.000
	Eau oxygénée	910		<1.000	1.180.000	30.000-50.000
	Acide peracétique	975		<1.000	50.000	<1.000
	Monopersulfate de potassium				11.000	
Quantité totale des biocides oxydants		1.407.185			4.132.000	
<b>Biocides non oxydants</b>						
QUATS	Chlorure de diméthylcocobenzylammonium	23.400				
	Chlorure de benzylalkylammonium	21.400				
	Quantité totale QUATS	71.152		10.000	64.100	<10.000
Isothiazolinones	5-chloro-2-méthyl-4-isothiazoline-3-one	13.200				
	Quantité totale d'isothiazolinone	18.000	2.250	3.000	20.800	2.000-5.000
Autres	Bisphénols halogénés (dichlorophène, fentichlore)	12.150				0
	Thiocarbamates	56.800		0		0
	Glutardialdéhyde	56.400	15.000	dans les circuits fermés		dans les circuits fermés
	Chlorure de tétraalkylphosphonium	9.500				
	2,2-dibromo-3-nitrilo-propionamides	17.200	10.000	2.000	19.800	2.000-5.000
	Méthylène(bis)thiocyanates (MBT)	2.270			2.400	
	β-bromo-β-nitrostyrène	231				
	Amines grasses			<1.000		<1.000
	Dérivés de triazine			5.000	11.000	<5.000
	Hydrochlorure dodécylque de guanidine				6.900	

	2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol				400	
	Autres	4.412				
Quantité totale des biocides non oxydants		248.115			125.400	

<sup>1)</sup> circuits ouverts et circuits semi-ouverts ou circuits fermés de refroidissement; hypochlorure de sodium indiqué sous forme de Cl<sub>2</sub>

<sup>2)</sup> uniquement les circuits semi-ouverts et circuits fermés de refroidissement avec réfrigération par évaporation ; hypochlorure de sodium indiqué sous forme de Cl<sub>2</sub>

<sup>3)</sup> le Royaume Uni n'est pas compris dans le bassin du Rhin ; les données sont cependant indiquées ici aux fins de comparaison

Sources :

**UK:** IPPC Draft Reference Document on the application of BAT to Industrial Cooling Systems

**NL:** délégation néerlandaise au sein de la CIPR

**F :** les données sont issues de la coopération entre la délégation française et les fournisseurs de produits biocides. Elles représentent une estimation des quantités de biocides utilisées dans le bassin français du Rhin hors centrales nucléaires.

**D :** Umweltverträgliche Chemikalien in der Kühlwasserkonditionierung (uba-texte Nr.xx/02, pas encore publié)

**CH:** Indications des fournisseurs de produits biocides pour le bassin du haut Rhin

Dans le cas du Royaume-Uni, des Pays-Bas et de l'Allemagne, les quantités indiquées se réfèrent au territoire national dans son ensemble. Dans le cas de la France et de la Suisse, seul le bassin du Rhin est pris en compte.

Toutes les indications sont liées à un certain facteur d'incertitude ; elles doivent être considérées comme des estimations grossières.

Les données se fondent principalement sur des informations se référant aux années 2000/2001 (excepté Royaume-Uni : 1992-1993 et Pays-Bas 1998).

Quand les cases du tableau restent vides, cela ne veut pas dire pour autant que la substance considérées n'est pas utilisée dans l'Etat concerné ou dans le bassin du Rhin.

On ne dispose de pratiquement aucune information sur les données d'utilisation de biocides pour eaux de refroidissement dans les Etats riverains du Rhin subdivisés en fonction du circuit de refroidissement (circuit ouvert, semi-ouvert ou fermé) et du type d'eau utilisé (eau de mer, eau fraîche, ...).

Pour les Pays-Bas, il existe d'anciennes informations sur l'utilisation de l'eau de Javel (total Pays-Bas env. 2.100 t/a , bassin néerlandais du Rhin: env. 1080 t/a) qui permettent d'avoir un aperçu approximatif de la situation:

Selon ces données, on utilise dans le bassin du Rhin 1009 t/a d'eau de Javel dans les circuits ouverts de refroidissement (eau de mer), 11 t/a dans les circuits ouverts de refroidissement (eau fraîche), 40 t/a dans les circuits semi-ouverts et fermés de refroidissement (eaux fraîches) et 22 t/a dans les circuits semi-ouverts et fermés de refroidissement (autre type d'eau).