

Quantification des iodures métalliques dans des cendres d'algues

Analyse de *Fucus vesiculosus* et *serratus* chauffées à 80 °C, 550 °C et 1 000 °C

Yvan Aujollet

Abstract Quantification of metallic iodides in *Fucus vesiculosus* and *serratus* heated at 80 °C, 550 °C and 1 000 °C

Metallic iodides in aqueous phase of Fucus ashes were measured by gamma spectrometry. Before the measurements, different samples of Fucus were heated at 80 °C (*Fucus vesiculosus*), 550 °C (*Fucus serratus*) and 1 000 °C (*Fucus serratus*). The first results gave 63% of iodide salts in *Fucus vesiculosus* heated at 80 °C, 27% of iodide salts in *Fucus serratus* (550 °C) and no result for ashes of *Fucus serratus* heated at 1 000 °C, because there was not enough mass of product for a good analysis by gamma spectrometry.

Mots-clés *Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus*, spectrométrie gamma, sels iodés, phase aqueuse.

Key-words *Fucus vesiculosus*, *Fucus serratus*, gamma spectrometry, iodides salts, aqueous phase.

Les algues constituent un bio-indicateur retenu depuis plusieurs années par l'Institut de Radioprotection et Sûreté Nucléaire (IRSN) pour étudier plus particulièrement l'impact des rejets liquides de la Hague sur l'environnement marin. La détermination des facteurs de transfert de l'iode 129 aux différentes espèces étudiées et le développement des moyens analytiques associés sont à l'ordre du jour depuis quelques années au Service d'études et de recherches radioécologiques dans les milieux naturels (SERNAT).

Dans le cadre de l'analyse de ^{129}I dans les algues, le Laboratoire de mesure de la radioactivité dans l'environnement (LMRE) recherche des moyens de préparations rapides en vue d'améliorer la limite de détection sans recourir à des méthodes plus sensibles mais très longues comme l'activation neutronique ou la spectrométrie de masse accélérée.

Aussi, lors d'une étude de calcination, il a été constaté l'absence de perte en iode aux températures élevées qui montrent que le radionucléide est fortement fixé dans la matrice *Fucus serratus*. Avant d'étendre l'étude à d'autres matrices (marine et terrestre), il faut établir la distribution des formes minérales et organiques de l'iode dans ces échantillons.

La bibliographie montre qu'il resterait encore 10 % d'iode à 1 000 °C dans les cendres de l'échantillon de *Fucus serratus* [1]. Aucune étude récente n'a pu déterminer les proportions de sels iodés sous forme d'iodures et d'iodates présents dans des cendres d'algues. La solubilisation de l'échantillon sec de fucus dans l'eau, puis l'analyse par spectrométrie gamma de la phase aqueuse permettent ainsi de quantifier la majorité des sels d'iodures ou d'iodates et quelques composés iodés solubles minoritaires (comme la tyrosine par exemple).

Étude bibliographique

L'étude des pertes de ^{129}I lors de la calcination progressive d'un échantillon de *Fucus serratus* entre 80 et 1 000 °C a montré que celles-ci deviennent sensibles à partir de 550 °C, pour atteindre à 750 °C 50 % du ^{129}I initialement présent dans l'échantillon sec. A 1 000 °C, la fraction restante du ^{129}I initial est de 10 %. Le suivi de l'iode stable lors de cette calcination montre que les pertes évoluent de la même manière et que le rapport $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ ne varie pas, ne mettant en évidence aucun fractionnement isotopique [1].

Une première approche consiste à répertorier les concentrations de métaux présents dans le *Fucus serratus* (tableau I) et les températures d'ébullition et de fusion de sels iodés correspondants (tableau II), ceci afin de les comparer avec l'étude sur les pertes d'iode par calcination.

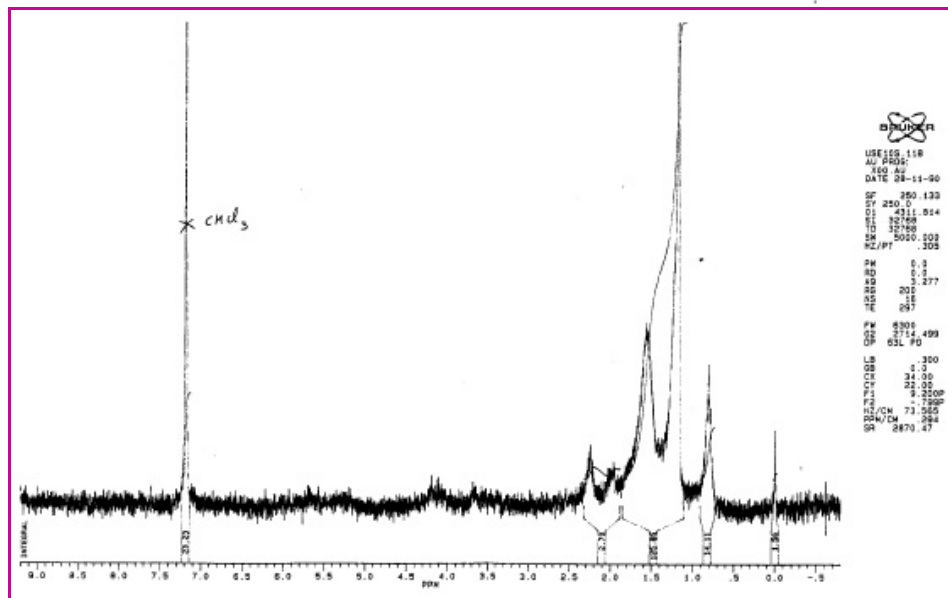
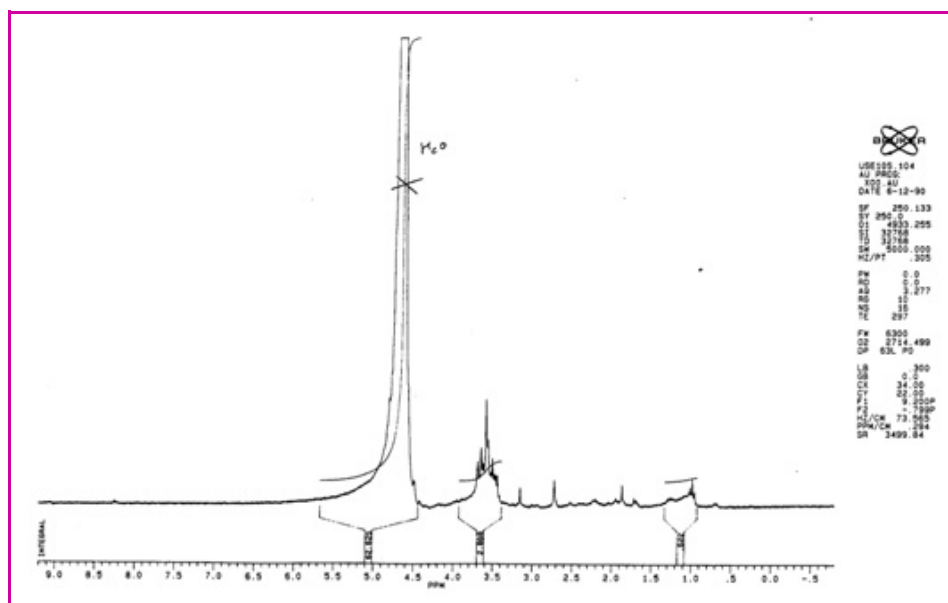
D'après ces deux tableaux, des iodures métalliques peuvent résister à des températures allant jusqu'à 500 °C, mais aussi au-delà de 1 000 °C. Ce phénomène peut expliquer les pertes sensibles d'iode 129 du fucus à partir de 550 °C, jusqu'à 50 % du ^{129}I initialement présent dans l'échantillon sec à 750 °C ; à 1 000 °C, la fraction restante d'iode 129

Tableau I - Concentrations des métaux majoritaires dans un *Fucus serratus* (échantillon FC98) mesurées par activation neutronique instrumentale (INAA) [1].

Métaux	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
Concentration en mg/kg de fucus	45 700	40 000	28 500	7 580	79	390	507	110

Tableau II - Températures d'ébullition et de fusion de sels d'iode [2].

Sels	KI	NaI	CaI ₂	MgI ₂	ZnI ₂	AlI ₃	FeI ₂	MnI ₂
T _f en °C	681	661	784	637	446	191	130	80
T _{eb} en °C	1 330	1 304	1 100	637	624	360	130	110

Figure 1 - Spectre RMN ^1H dans CDCl_3 .Figure 2 - Spectre RMN ^1H dans D_2O .

étant de 10 % [1]. Cependant, il n'est pas à exclure que des composés organiques iodés (aromatiques) puissent être encore présents dans l'échantillon lors de sa calcination (au-delà de 500 °C).

Partie organique d'un échantillon sec chauffé à 80 °C

Une autre approche concerne les moyens d'extraction. Ainsi, la mesure par spectrométrie gamma permet de quantifier les sels d'iodures en phase aqueuse d'un échantillon sec de *Fucus serratus* solubilisé à 1 % (5 g dans 500 mL d'eau) en bain-marie pendant une semaine.

Après avoir déposé dans un flacon 72,9 mg (≈ 73 mg) d'échantillon sec de *Fucus vesiculosus*, et versé 1 mL de chloroforme deutéré, une mesure directe par résonance

magnétique nucléaire du proton RMN ^1H (250 MHz) de la partie soluble dans le CDCl_3 a été réalisée. Des composés organiques sont ainsi observés entre 0,5 et 2,5 ppm (figure 1), avec des amorces de pics vers les 4 ppm.

Une deuxième mesure de la partie insoluble de l'échantillon a été effectuée dans de l'eau deutérée (les spectres confirment la présence de composés organiques entre 1 et 4 ppm) (figure 2). D'après les premiers résultats, une partie organique est soluble dans le CDCl_3 . De plus, le spectre dans D_2O confirme la présence de composés organiques plus polaires. Il serait intéressant d'effectuer d'autres mesures dans différents solvants plus ou moins polaires afin de répertorier tous les composés organiques présents dans la fraction sèche, pour ensuite les séparer et les identifier [3]. Parmi les techniques de séparation, la plus fiable est la chromatographie liquide (HPLC). Cette mesure par RMN ^1H a permis de confirmer la présence de matières organiques dans les échantillons secs, validant ainsi cette étude.

Mesure des sels présents dans les cendres de fucus

Échantillon sec chauffé à 80 °C

Un échantillon sec de *Fucus serratus* préalablement chauffé à 80 °C (5,02 g) a été solubilisé dans 2 x 250 mL d'eau distillée pendant 2 x 7 jours à 40 °C. Une première mesure par spectrométrie gamma a été effectuée sur 500 mL de solution majoritairement minérale obtenue après 2 centrifugations (1 500 tours/min) pendant 20 minutes. Les résultats des mesures par spectrométrie gamma sont répertoriés dans le tableau III.

D'après les activités enregistrées, en convertissant les unités en $\text{Bq}\cdot\text{Ech}^{-1}$, pour 5,02 g de fucus ($0,27 \text{ Bq}\cdot\text{Ech}^{-1}$), il y aurait $0,17 \text{ Bq}\cdot\text{Ech}^{-1}$ d'iode 129 dans la phase aqueuse. Ce qui constitue 63 % d'iode 129 total de l'échantillon sec.

L'activité initiale en potassium 40 est de $5,77 \text{ Bq}\cdot\text{Ech}^{-1}$ et celle mesurée en phase aqueuse est de $4,8 \text{ Bq}\cdot\text{Ech}^{-1}$, cela représente 83 % de l'activité totale en ^{40}K de l'échantillon sec.

Il reste donc 37 % d'iode 129 et 17 % de potassium 40 dans 2,46 g d'échantillon solide insoluble.

Le papier pH trempé dans la solution a une décoloration qui correspond à un pH neutre (entre 7 et 8).

Cendres d'échantillon chauffé à 550 °C

Un échantillon sec de *Fucus serratus* préalablement calciné à 550 °C (5,001 g) a été solubilisé dans 2 x 250 mL d'eau

Tableau III - Mesures par spectrométrie gamma de l'échantillon sec avant extraction, puis de la phase aqueuse.
N° LMRE : numérotation interne au laboratoire ; Géo. : Géométrie ; PS/PC : rapport Poids Sec/Poids Cendres ; Dét. : Détecteur (code interne au laboratoire).

Prélèvement									Activité [Bq.kg ⁻¹]			
N° LMRE	N° échantillon	Date	Nature	Espèce	Lieu	Quantité (g)	Géo.	Qualité	I-129	Co-60	Cs-137	K-40
994517	SERGOU-99	26/10/99	Algue	<i>Fucus serratus</i>	Goury	62,05	60	sec	53,8 ± 4,1	6,3 ± 0,9	0,56 ± 0,21	1150 ± 150
Prélèvement									Activité [Bq.Ech ⁻¹]			
994517	SERGOU-99	26/10/99	Algue	<i>Fucus serratus</i>	Goury	1	500	liquide	0,17 ± 0,04	< 1	< 1	4,8 ± 0,9
994517	SERGOU-99	26/10/99	Algue	<i>Fucus serratus</i>	Goury	5,02	-	sec	0,27	0,031	0,0028	5,77

Tableau IV - Mesures par spectrométrie gamma de l'échantillon sec avant extraction, puis de la phase aqueuse.
N° LMRE : numérotation interne au laboratoire ; Géo. : Géométrie ; PS/PC : rapport Poids Sec/Poids Cendres ; Dét. : Détecteur (code interne au laboratoire).

										Activité [Bq.kg ⁻¹ cendre]					
N° LMRE	N° échantillon	Quantité (g)	Géo.	Qualité	PS/PC	T°C	Dét.	Durée (s)	Date de mesure	Co-60	Cs-134	Cs-137	K-40	Pb-210	I-129
21038	FS550-extraction	5	500	cendre/liquide	2,54	550	000	320 000	25/04/02	< 10	< 25	< 7	1900 ± 260	< 500	88 ± 11
										Activité [Bq.kg ⁻¹ sec 550°C]					
N° LMRE	N° échantillon	Quantité (g)	Géo.	Qualité	PS/PC	T°C	Dét.	Durée (s)	Date de mesure	Co-60	Cs-134	Cs-137	K-40	Pb-210	I-129
21038	FS550-extraction	5,001	500	cendre/liquide	3,7	550	000	320 000	25/04/02	< 2,7	< 7	< 1,9	520 ± 70	< 140	23,8 ± 3,0

distillée pendant 2 × 14 jours à 40 °C. Une première mesure par spectrométrie gamma a été effectuée sur 500 mL de solution minérale obtenue après 2 centrifugations (1 500 tours/min) pendant 20 minutes. Les résultats des mesures par spectrométrie gamma sont répertoriés dans le tableau IV.

D'après les tableaux de résultats d'activités enregistrées, il y a dans la phase aqueuse :

- 27 % de l'iode 129 total de l'échantillon (23,8 Bq.kg⁻¹/88 Bq.kg⁻¹),
- 27,3 % du potassium 40 total de l'échantillon (520 Bq.kg⁻¹/1 900 Bq.kg⁻¹).

Il reste donc 73 % d'iode 129 et 72,7 % de potassium 40 dans 2,554 g d'échantillon solide restant. Le pH mesuré de la solution est très basique (plus de 10).

Cendres d'échantillon chauffé à 1 000 °C

L'activité initiale des 5 g de cendres (quantité obtenue après chauffage à 1 000 °C) est trop faible pour effectuer des mesures d'iode par spectrométrie gamma des phases minérale et organique ; le résultat de la mesure est inférieur à la limite de détection de l'appareil. Par contre, le papier pH trempé dans la solution donne une coloration caractéristique de 10, la solution est donc très basique.

Interprétation

L'échantillon chauffé à 80 °C contiendrait encore de nombreux sels en raison du pH neutre de la solution majoritairement minérale. Par contre, la basicité de la phase aqueuse de l'échantillon chauffé à 550 °C serait justifiée par la présence d'anions iodés de types oxydes ou sulfures. Si l'on observe les températures d'ébullition des sels iodés

présents dans un fucus, on constate que certains sels se sont volatilisés à 550 °C (AlI₃, FeI₂, MnI₂) et 1 000 °C (MgI₂ et ZnI₂), alors que les iodures métalliques majoritaires sont encore présents au-delà de 1 000 °C (KI, NaI et CaI₂).

Conclusion

La RMN ayant prouvé la présence de composés organiques dans l'échantillon sec de *Fucus serratus*, l'hydrolyse des sels d'iodures des cendres constitue une première approche des méthodes de séparation des iodures minéraux et organiques, même si l'iodo et la di-iodotyrosine sont des formes organiques minoritaires et solubles dans l'eau. De plus, les mesures de spectrométrie gamma confirment l'étude bibliographique et montrent que les résidus secs de fucus chauffés à 80 °C contiennent en majorité des sels d'iodures métalliques (63 % d'après notre première mesure), tandis que leur teneur diminue à 550 °C (27 %). Cependant, il faut rester prudent sur les premiers résultats obtenus car il manque des mesures de cendres chauffées à 400 °C (non fournies) et 1 000 °C (quantité insuffisante pour être analysée par spectrométrie gamma). Cette étude confirme donc la possibilité de mesurer l'iode dans des matrices de fucus chauffées à plus de 80 °C.

Perspectives

D'autres mesures devront être effectuées pour confirmer ces résultats. Ce travail pourra être appliqué à d'autres matrices solides, ceci afin de contribuer à identifier les différentes formes chimiques d'iode présentes dans les échantillons. Car la combustion d'échantillons dans le cadre de certaines analyses effectuées à très haute température dépend de la teneur de ces derniers en matière organique (excellent

LE PARTENAIRE DE VOTRE PROJET

PLANTES & INDUSTRIE - ONCOLOGY & SYNTHESIS offre ses compétences dans le cadre de projets de co-développement ou de production, menés en partenariat.

UN SERVICE SUR MESURE

Plantes & Industrie - Oncology & Synthesis élabore des projets en étroite collaboration avec ses partenaires, des 1^{res} étapes de développement (lots cliniques Phase I à III) jusqu'à la fabrication de lots commerciaux.



LA GARANTIE DE VOTRE RÉUSSITE

Approuvée FDA, certifiée ISO 14001, Plantes & Industrie - Oncology & Synthesis met à votre disposition un équipement industriel performant et son savoir-faire en développement pharmaceutique (qualité, dossiers réglementaires...) :



Réacteurs de 250 à 12 000L, extracteurs continus et discontinus, sècheurs micro-ondes, colonnes HPLC industrielles...

NOS SPÉCIALITÉS

- SYNTHÈSE DE PRINCIPES ACTIFS CYTOTOXIQUES ou difficiles à manipuler.
- HEMISYNTHESE à partir de matières premières complexes extraites du milieu naturel (plantes, organismes marins...)
- FLUORATION en milieu superacide avec HF (gaz).
- PURIFICATION sur colonne HPLC industrielle.



Un projet, Contactez-nous



PLANTES & INDUSTRIE-ONCOLOGY & SYNTHESIS
16, rue Jean Rostand – 81600 GAILLAC
Tel: +33(0)563.81.24.00 Fax: +33(0)563.57.32.07
Fabrice LE BORGNE - Commercial Manager
fabrice.leborgne@pierre-fabre.com
www.pierre-fabre-medicament.com



combustible). Il est donc très important de connaître la composition des échantillons avant toute analyse thermique.

Remerciements

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers le docteur Alain Maggiani qui a réalisé une mesure directe par RMN du proton (250 MHz) de la partie soluble dans le CDCl_3 au Laboratoire de synthèse organique sélective de Luminy (Aix-Marseille II).

Références

- [1] Fréchou C., *Optimisation des protocoles de mesurage de ^{129}I et $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$. Établissement d'une méthodologie adaptée aux échantillons de l'environnement*, thèse de doctorat (IPSN/DPRE/SERNAT, Rapport CEA-R-5947-Saclay), 2000.
- [2] Monteil C., Pascal P., Dupont G., *Constantes physico-chimiques*, Éditions Techniques de l'Ingénieur, 1955.
- [3] Tiliacos C., *Étude phytochimique et valorisation des résidus de l'huile essentielle de lavandin (Lavandula angustifolia x Lavandula latifolia var. Grosso)*, thèse de doctorat Chimie Aix-Marseille 3 (réf. 1999AIX30087), 1999.



Yvan Aujollet

a été ingénieur-chercheur en radiochimie au Laboratoire de mesure de la radioactivité dans l'environnement à l'Institut de Radioprotection et Sécurité Nucléaire (IRSN) de 2000 à 2003. Il est actuellement chargé d'affaire à la

Direction Générale de la Sécurité Nucléaire et de la Radioprotection (DGSNR)*.

* DGSNR, 6 place du Colonel Bourgoïn, 75572 Paris Cedex 12.
Tél. : 01 40 19 87 62. Fax : 01 40 19 87 90.
Courriel : y_aujollet@yahoo.fr