

Caractérisation par Fluorescence 3D de la Matière Organique des eaux naturelles dans les environnements côtiers dans l'état de Ceara (Brésil)

N.ABBAD ^{(1),*} et S.MOUNIER ⁽²⁾

⁽¹⁾USTHB Faculté de Chimie, B.P

32 El-Alia, 16111 Bab Ezzouar, Alger

⁽²⁾Université du Sud Toulon-Var, BP

20132 83957 LA GARDE Cedex, France

abbad_nabila@yahoo.fr

1. INTRODUCTION :

La matière organique naturelle dissoute (MON) est constituée d'un grand nombre de macromolécules dont moins de 20% sont identifiables structurellement. En considérant la diversité des processus de synthèse et de dégradation, le nombre de constituants de la MON peut être considérée excessivement grand (Buffle, 1988). Ces constituants, souvent dénommés substances humiques sont composées à 90% par des structures moléculaires contenant des fonctions acides (type carboxylique (RCOOH), énolique R-C(OH)=CH₂, phénolique Φ -OH) et des cétones. Ces dernières font l'objet d'une attention particulière dans le domaine de l'environnement comme étant une signature possible de leur processus de formation (Sihombing et al., 1996). L'utilisation des propriétés de fluorescence de cette matière organique permet d'obtenir des informations utiles sur la structure et les propriétés générales de ces composés. Plusieurs articles et ouvrages de synthèse publiés sur la fluorescence des eaux naturelles (Coble, 1996 ; Mounier, 1997 ; Patel-Sorrentino et al., 2002 ; Alberts et Takacs, 2004 ; Mathews et al., 1996), les différents signaux de fluorophore ont été observés distingués en trois types :

- Deux types de fluorophores sont distingués par (Coble, 1996) pour des eaux naturelles non concentrées. Le premier type possède des propriétés de spectroscopiques proches des acides

aminés fluorescents, type tyrosine ou tryptophane. Le deuxième est composé de substances humiques constituées de deux pics caractéristique, un stimulé par une excitation UV (pic A) et par une excitation Visible (pic C), décrit par leurs longueurs d'onde en nm d'excitation-émission ($\lambda_{ex/em}$) au maximum d'intensité, observées respectueusement à ($\lambda_{ex} = 230-260$ nm / $\lambda_{em} = 420-460$) et ($\lambda_{ex} = 320-350$ / $\lambda_{em} = 420-450$ nm) pour les fluorophores de types A et C.

- Un fluorophore a été étudié sur les matières organiques naturelles concentrées sur résine hydrophobe ayant une longueur d'onde d'émission indépendante de la longueur d'onde d'excitation ($\lambda_{em} = 520$ nm) (Serritti et al., 1994a).

Ce travail a pour objectif d'une part, de caractériser, par fluorimétrie, la MON des échantillons provenant de différents origines (fluvial, mangrove, estuaire) en tenant compte de la variabilité temporelle et géographique. L'étude des propriétés spectroscopiques de la MON permettra d'autre part, de suivre les différentes phases de son évolution correspondant au passage de l'amont de la rivière à un écosystème de mangrove et enfin au milieu marin.

2. MATÉRIALS ET METHODES

- ❖ Les sites de prélèvement :

Les eaux étudiées ont été prélevées dans la région de métropolitaine de Fortaleza, située au Nordeste de l'état de Ceara (Brésil) et les fleuves étudiés sont : Rio Coco soumis à de forts apports anthropiques et Rio Pacoti un petit fleuve quasiment vierge.

La figure 1 représente la carte de situation des échantillons.



Fig.1. Carte de situation des échantillons.

❖ Détermination du carbone organique (COT) :

Le COT est mesuré par l'intermédiaire de l'analyseur de carbone TOC-5000A (Shimadzu). Pour la détermination du carbone inorganique dissous (CID), l'échantillon et une solution d'acide (H_3PO_4) sont mis en contact dans un tube réacteur à l'intérieur duquel barbote un gaz vecteur. Seuls les composés inorganiques sont décomposés en CO_2 , qui est détecté par infrarouge. Le carbone inorganique, sous forme de carbonate et bicarbonate, est mesuré par cette méthode.

❖ Intensité de fluorescence

Les spectres de fluorescence sont réalisés à l'aide d'un spectrofluorimètre HITACHI FL 4500. La source lumineuse est une lampe au Xénon pulsée. Le choix des longueurs d'onde peut se faire en émission et en excitation grâce à des réseaux de diffraction. Un photomultiplicateur mesure l'intensité fournie par le faisceau incident avant l'excitation de l'échantillon pour corriger les variations d'intensité de la lampe. Les spectres de fluorescence 3D, Matrices d'Excitation et d'Emission de Fluorescence (MEEF), des échantillons analysés ont donné lieu à la mesure du max d'émission de fluorescence ont été enregistrés dans le domaine de longueurs d'onde d'excitation variant de 200 à 500 nm par pas de 10 nm et d'émission allant de 250 à 600 nm avec un pas de 5 nm, la vitesse est de 12000 nm/mn. Les spectres d'émission obtenus sont réunis dans une représentation en trois dimensions représentant l'intensité de fluorescence pour chaque longueur d'onde d'excitation et d'émission, on obtient ainsi une surface de projection permettant de distinguer dans un mélange différents types de fluorophore par les pics d'intensité maximum représentés par un couple $\lambda_{excitation} / \lambda_{émission}$, qui sera noté $I_{max}, \lambda_{ex}, \lambda_{em}$. (Fig. 2).

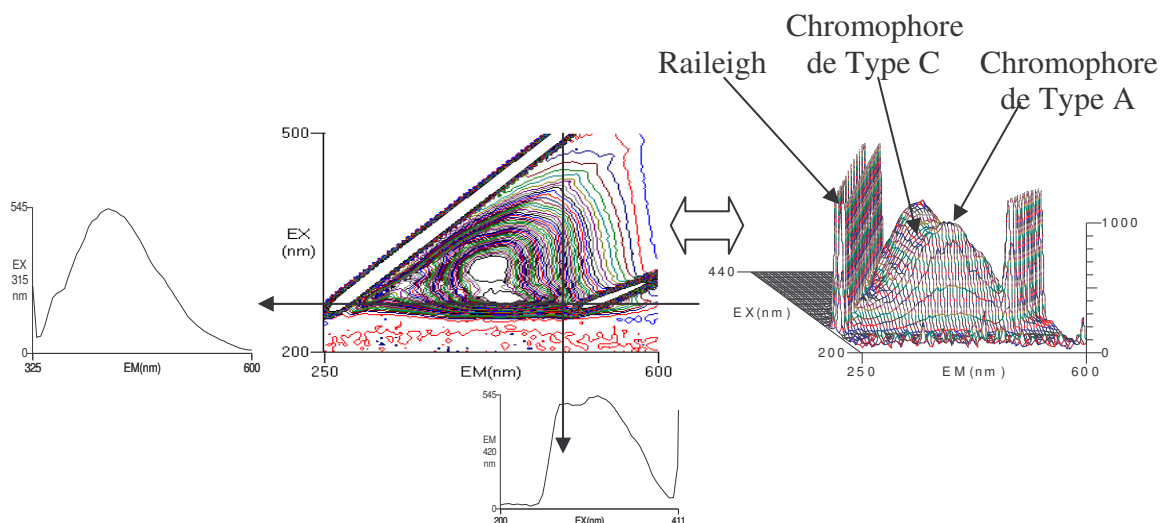


Fig. 2. Matrice Excitation / Emission de Fluorescence (MEEF).

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS :

Chaque matrice d'excitation-émission présentée dans cette étude représente une quantité énorme d'information spectroscopique liée à la composition chimique de chaque échantillon. Cette mesure sert à la caractérisation de la matière organique dissoute fluorescente. Les matrices de fluorescence donnent l'intensité de fluorescence pour différentes longueurs

d'onde d'excitation et d'émission. Les intensités relevées correspondent aux deux maxima, pics A et C, qui sont observés avec des valeurs de longueurs d'onde d'excitation correspondant à celle des travaux précédents réalisés sur les acides humiques, (Fig. 3). Les MEEF d'eaux naturelles donnent de manière générale trois types de maximum d'intensité de fluorescence (Fig. 3).

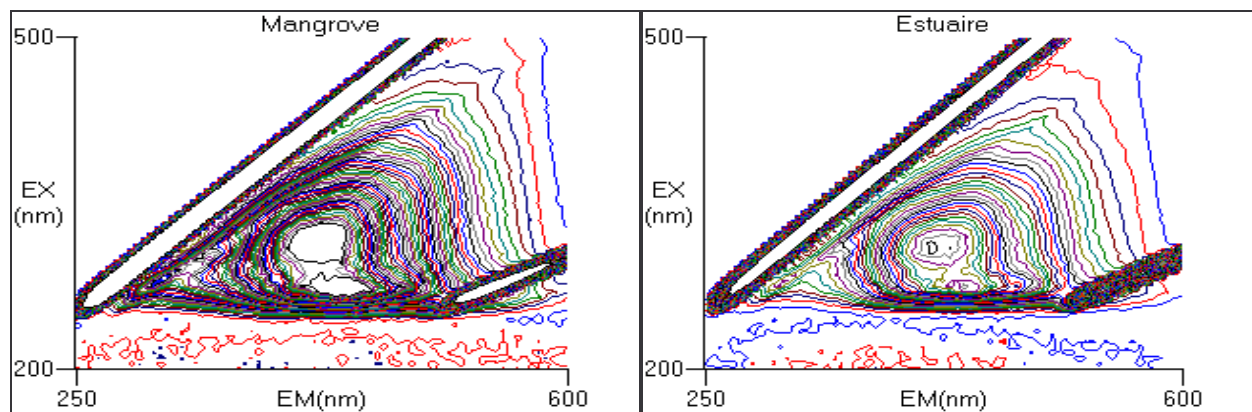


Fig. 3. Matrice Excitation Emission Fluorescence pour deux types d'eau d'origine différente.

Les chromophores de type tryptophane ou tyrosine ne sont pas observés dans les conditions de mesures car ils sont trop peu concentrés dans les échantillons naturels.

Les deux types de fluorophores A et C fluorescent pour des longueurs d'onde d'excitation et d'émission proches ($\lambda_{em} = 400-435$ nm, $\lambda_{ex} = 290-335$ nm) pour Ic et ($\lambda_{em} = 365-450$ nm, $\lambda_{ex} = 260-280$ nm) pour Ia, mais si on prend en considération l'écart de longueur d'onde d'excitation 55 nm, cela peut s'expliquer par une transition $S_0 \rightarrow S_1^*$ de plus faible énergie pour Ic.

La Figure (4) représente les variations des intensités de fluorescence mesurées pour les maxima de type A et C, montre que les deux intensités de fluorescence A et C suivent le même comportement ou on observe que les deux types d'intensités Ia et Ic augmentent au point 2 (mangrove) puis diminuent, cela semble coïncider avec la diminution de la salinité.

Corrélation "Intensité de fluorescence: carbone organique" pour les 2 pics A et C

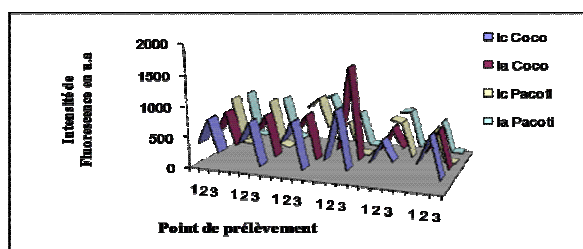


Fig. 4. Maxima d'intensité de fluorescence (I_a , I_c) en fonction du site de prélèvement

Pour chaque site de prélèvement, les intensités de fluorescence sont mesurées pour les maxima de fluorophore type A et C.

Les intensités I_a et I_c mesurées pour le type d'eau de Rio Coco et Pacoti semble suivrent une tendance linéaire croissante à celle du COT avec un coefficient de corrélation respectueusement r^2 est de 0.80 et 0.64. (Fig. 5).

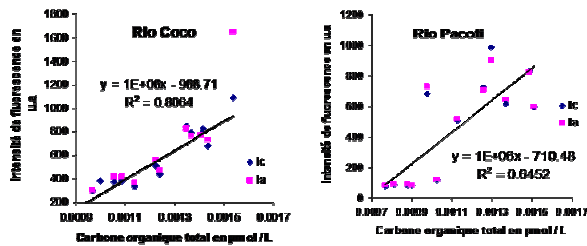


Fig. 5. Corrélation entre l'intensité de fluorescence et la concentration en COT

Pour définir la qualité de la matière organique fluorescente dans les eaux naturelles il est possible d'utiliser le rapport des deux intensités de fluorescence I_a et I_c ($r_{a,c}$) (Coble, 1996 ; Klinkhammer et al., 1997) , qui nous permet de caractériser les deux types de fluorophore.

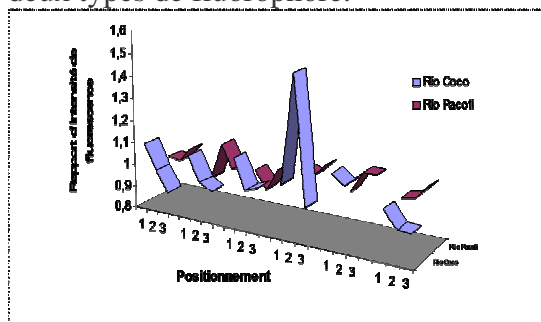


fig.5. Variations du rapport de fluorescence $R_{a,c}$

L'évolution spatiale du rapport $r_{a,c}$ le long des fleuves est visible. la MO provenant des mangroves est singulière et semble plus « jeune » que le point Fluvial ou Estuaire.

La corrélation entre le rapport $r_{a,c}$ et la concentration en carbone dissous diffère selon le type d'eau et la campagne de prélèvement, (Fig. 6).

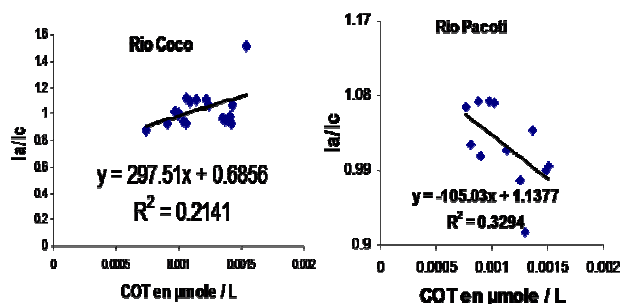


Fig. 6. Corrélation entre le rapport de fluorescence $R_{a,c}$ et le COT

Les coefficients de corrélations obtenus sur les tendances sont non significatifs de l'ordre inférieur ou égale à 0.3. Ceci pourrait expliquer le fait que l'on ne peut pas mettre en évidence une corrélation linéaire entre le comportement des rapports d'intensités et le carbone organique dissous.

4. CONCLUSION

L'étude des matrices d'excitation et d'émission de fluorescence, permet d'obtenir des informations assez précises sur la qualité de la MO présente dans les eaux de fleuve.

Le principal objectif de cette étude était de caractériser les modifications des propriétés de la MON sur les eaux parcourant le Rio Coco et Rio Pacoti. Ces deux types de milieu fluvial subissent des altérations diamétralement opposées.

La position des maxima dans les matrices d'excitation et d'émission (MEEF), permet de situer les matières organiques du fleuve et les différencier par comparaison avec les matières organiques issues d'autres milieux naturels.

Les résultats obtenus sur les différentes influences environnementales étudiées sur la MO présente dans le Rio Coco est particularisée à celle présente dans le Pacoti vue leurs géographie proche montrent qu'il n'y a pas une influence importante sur la période d'échantillonnage, mais une variation relative du passage de l'amont à l'aval. La MO présente dans le Coco au niveau de la mangrove est très différente de celle du Rio Pacoti ceci peut être du à leur usage : le Pacoti est un fleuve quasiment vierge alors le de Rio Coco est soumis à de forts apports anthropiques. Ainsi au cours des prélèvements, la MON semble être ingérée et transformée par les apports anthropiques. Une nouvelle MON est produite par la mangrove possédant des propriétés de fluorescence et d'acidité différentes. Les caractéristiques de cette MON active $r_{a,c}$ et la sensibilité de fluorescence sont en effet distinctes de celle observées au fluvial ou estuaire. Comme cette MO est peu

aromatique (rapport $r_{a,c}$ élevé), riche en acide, elle est sans doute nettement plus réactive vis-à-vis des polluants. Les apports anthropiques se signalent par une modification de la quantité et de la qualité de la MO dans le Rio Coco.

REFERENCES

- J.J. Alberts et M. Takács. Total luminescence spectra of IHSS standard and reference fulvic acids, humic acids and natural organic matter : comparaison of aquatic and terrestrial source terms. *Organic Chemistry* 35 (2004) 243-256.
- J. Buffle. Complexation reactions in aquatic systems, Analytical Chemistry, Ellis Horwood, Chichester, 1988, 692p
- P.G. Coble, Characterisation of marine and terrestrial DOM in sea water using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51 (1996) 325-346.
- Klinkhammer G. P., Chin C. S., Wilson C., Rudnicki M. D. and German C. R. (1997) Distribution of dissolved manganese and fluorescent dissolved organic matter in the Columbia River estuary and plume as determined by in situ measurement. *Marine Chemistry*. 56, 1±14.
- B.J.H. Matthews, A. C. Jones, N.K. Theodorou, A.W. Tudhope. Excitation-emission-matrix fluorescence spectroscopy applied to humic acid bands in coral reefs. *Marine Chemistry* 55 (1996) 317-332
- S. Mounier. Etude de la matière organique transportée par les fleuves du bassin amazonien. *Thèse de doctorat de l'université de Paris 6* (1997).
- S. Mounier, N. Patel, L. Quilici, J.Y. Benaim, C Benamou. Fluorescence 3D de la matière organique dissoute du fleuve Amazone. *Water Research* 33 (1999) 1523-1533
- N. Patel-Sorrentino, S. Mounier, Y. Lucas, J.Y. Benaim. Effects of UV-visible irradiation on organic matter fluorescence from Amazon basin. *The science of the total environment* Article sous presse.
- Seritti A., Morelli E., Nannicini L. and Del Vecchio R. (1994a) Production of hydrophobic fluorescent organic matter by marine diatom *Pheodactylum tricornutum*. *Chemosphere* 28(1), 117±129.
- Sihombing R., Greenwood P. F., Wilson M. A. and Hanna J. V. (1996) Composition of size exclusion fractions of swamp water humic and fulvic acids as measured by solid state NMR and pyrolysis±gas chromatography±mass spectrometry. *Org. Geochem.* 24(8±9), 859±873.