



THÜNEN

Digitalization sponsored  
by Thünen-Institut

Cet article ne doit pas être cité sans référence à l'auteur

This paper not to be cited without prior reference to the author.

Conseil International pour  
l'Exploration de la Mer

CM1975/C:10  
Comité d'Hydrographie  
Réf. Comité du Plancton

International Council for the  
Exploration of the Sea

CM1975/C:10  
Hydrography Committee  
Ref. Plankton Committee

UTILISATION DE COMPOSES ORGANIQUES COMME TRACEURS DE MATERIEL  
D'ORIGINE TERRESTRE DANS L'OCEAN

par

R. Pocklington et S. Roy

Laboratoire Océanographique de l'Atlantique  
Institut Océanographique de Bedford  
Dartmouth, Nouvelle-Ecosse, Canada

Résumé

Deux indicateurs organiques non-équivoques (le pollen et la lignine) et quelques autres traceurs possibles qui pourraient servir d'indicateurs de matériel terrestre dans l'océan, furent trouvés.

Abstract

Two unequivocal (pollen and lignin) and a number of qualified organic tracers were found which might be used as tracers of terrestrial material in the ocean.

## INTRODUCTION

Récemment, il a été reconnu que l'étude des sédiments marins permettait de déceler l'arrivée des polluants dans la mer, en provenance de la terre ou de l'atmosphère (Eglinton *et al.*, 1975). Quand ces additions sont uniquement des polluants, c'est-à-dire des composés pour lesquels l'abondance naturelle est nulle, par exemple DDT et PCB, le problème réside simplement dans la sensibilité des analyses et non dans la distinction entre la quantité naturelle des produits et les additions anthropogènes. Nous ne considérerons pas les composés de ce genre. Nous cherchons plutôt un composé, ou une classe de composés, trouvé dans les sédiments marins et pouvant fournir une preuve non-équivoque d'origine terrestre. L'étude de la chimie des produits naturels marins (Scheuer, 1973) est trop spécialisée, et les composés étudiés pas assez distribués dans tous les milieux pour nous être d'une grande utilité. D'autre part, il est vrai que les données de carbone isotopique (valeurs de  $\delta^{13}\text{C} < -26\text{‰}$ ) peuvent indiquer une origine marine ou terrestre (Letolle et Martin, 1970), de même que la composition élémentaire et biochimique (Vallentyne, 1957; Pocklington, 1973; Mohamed, 1949; Bader, 1955; Finger et Wastler, 1969), mais ces techniques dépassent la portée de cette revue. Nous avons donc recherché dans la littérature les composés organiques qui sont utilisés ou qui ont été proposés comme indicateurs de la présence de matériel terrigène dans l'environnement marin, plus spécialement dans les sédiments de surface. Ces indicateurs doivent cependant satisfaire un certain nombre de conditions: premièrement, ils doivent être présents dans l'environnement terrestre, ou dans ses composés inertes (e.g. la tourbe, le sol); deuxièmement, ils ne doivent pas exister dans les organismes marins ou les produits de leur décomposition (e.g. coquilles), et troisièmement ils doivent être absents du matériel organique non-vivant de l'océan (e.g. sédiments, matière particulaire en solution). De plus, si possible,

ils devraient être abondants et résistants à une rapide dégradation et/ou à la transformation.

#### HYDROCARBURES - SATURES, NON-SATURES ET AROMATIQUES

Stevens *et al.* (1956) ont découvert que les hydrocarbures paraffiniques les plus abondants sont, dans les vases comme dans les sols, ceux qui présentent un nombre impair d'atomes de carbone, ce qui n'est pas le cas dans le pétrole, où les molécules de nombre pair et impair sont également concentrées. Cette caractéristique n'est cependant qu'une indication suffisante, mais non nécessaire, d'origine biologique (Oró *et al.*, 1965), pouvant être utilisée pour distinguer les hydrocarbures naturels et anthropogéniques dans les sédiments de surface (Youngblood *et al.*, 1971). En ce qui concerne la distinction entre la matière organique terrigène et marine, les résultats sont plus équivoques. Clark et Blumer (1967) ont démontré qu'il n'y avait qu'une faible préférence pour les carbones impairs dans le phytoplancton et le zooplancton. Ils suggèrent que cette prédominance de carbones impairs dans les paraffines des sédiments récents est attribuable à des sources terrestres, et pour cela se réfèrent aux travaux effectués sur les cires des plantes terrestres. Le pollen et les spores sont autant d'autres sources possibles pour les alcanes  $n-C_{25}$ ,  $n-C_{27}$  et  $n-C_{29}$  (Han *et al.*, 1968). Par contre, dans les échantillons de sédiments du bassin de drainage de la rivière Mackenzie, une rivière non-polluée, dans laquelle la contribution organique terrigène devrait être facilement identifiable dû au fait que la production de matière organique est faible dans la rivière et les lacs de ce système, et que cette matière organique dans les sédiments provient presque entièrement du sol du bassin de drainage, la prédominance des carbones impairs n'est pas reliée à la nature de l'échantillon, à sa location ou à la quantité totale d'alcanes normaux présents (Peake *et al.*, 1972). Une prédominance des

hydrocarbures paraffiniques de nombre pair dans la gamme de C<sub>13</sub> à C<sub>21</sub> a été démontrée dans des échantillons de sédiments récents provenant du golfe Perse, et il fut suggéré que ceci était dû à la réduction des acides gras normaux associés à ces hydrocarbures (Welte et Ebhardt, 1968). D'autres travaux sur les cires végétales ont prouvé que les *n*-paraffines des plantes ne sont pas formées exclusivement de composés à nombre impair de carbones, mais que les carbones pairs peuvent être présents en quantité mineure (Waldron *et al.*, 1961). La simple présence des hydrocarbures à longues chaînes (> C<sub>27</sub>) et/ou la prédominance des carbones impairs ne suffit pas à prouver l'origine terrestre, mais peut l'indiquer, conjointement avec d'autres évidences (Aizenshtat *et al.*, 1973). Mackie *et al.* (1974) suggèrent que l'hypothèse de l'origine terrigène des hydrocarbures à longues chaînes avec un nombre impair d'atomes de carbone n'est plausible que s'il y a un signe quelconque d'une prédominance des carbones impairs dans la colonne d'eau et surtout dans le film de surface où le matériel hydrophobique est concentré. Un tel signe ne fut pas trouvé dans leur étude des *n*-alcanes dans le 'Firth of Clyde' donc l'hypothèse de départ est remise en question.

Les hydrocarbures aromatiques polynucléaires (HAP) sont omniprésents dans l'environnement (Andelman et Suess, 1970; Mallet et Sardou, 1964). Maillet *et al.* (1967) ont prouvé que leur biosynthèse dans les sédiments était possible. Les feux de forêts et prairies en produisent de grandes quantités (Blumer et Youngblood, 1975). Ils sont cependant distribués de façon trop générale dans la biosphère pour être utilisés comme indicateurs d'apports terrestres.

Le pérylène (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>) est souvent le seul hydrocarbure aromatique à être décelé quantitativement dans les sédiments. Aizenshtat *et al.*, *loc. cit.*

suggèrent que cette molécule provient du 4,9-dihydroxy-pérylène-3,10-quinone du sol, composé qui ne se retrouve pas dans les sédiments déposés dans des conditions oxidatives près des côtes, et qui doit par conséquent être déposé et enterré rapidement dans un environnement réduit. De plus, ils prétendent que les sédiments marins, dont la matière organique est surtout d'origine planctonique, ne contiennent pas de pérylène. Les dérivés du pérylène ne sont pas très communs dans la nature, mais ont été isolés: dans la tourbe, provenant de plantes terrestres et biotopes associés (Bergman *et al.* 1964), dans des sédiments d'eau douce (Hodgson *et al.*, 1968). Le pérylène a été retrouvé dans une variété de sédiments marins (Orr et Grady, 1967; Brown *et al.*, 1972; Aizenshtat *et al.*, *loc. cit.*), donc ce composé répond à deux des trois critères pour l'indication d'apports terrigènes: il est présent, lui ou ses précurseurs, dans les biotopes terrestres, et se retrouve dans les sédiments marins. Cependant, nous n'avons trouvé aucune preuve du troisième critère, i.e. son absence des biotopes marins. L'argument d'Aizenshtat *et al.* (*loc. cit.*), que dans tous les échantillons dans lesquels le pérylène fut détecté, les hydrocarbures à longues chaînes (C<sub>27</sub>-C<sub>31</sub>) étaient abondants et qu'il y avait une prédominance des composés à nombre impair de carbones, consiste à utiliser deux affirmations discutables pour en établir une troisième.

#### ACIDES GRAS ET ALCOHOLS

Les acides gras libres sont parmi les composés chimiques les mieux préservés dans les sédiments (Leo et Parker, 1966). Il est normal de trouver un nombre pair d'atomes de carbone dans les acides gras aliphatiques naturels, saturés ou non (Hilditch, 1947), même s'il y a quelques exceptions (Shorland, 1954). Les acides gras des sédiments anciens et récents et des eaux de réserve du pétrole ont des nombres et pairs, et impairs, de carbone (Cooper, 1962), malgré la prédominance des acides gras de nombre pair dans tous les cas revus.

Selon Lovern (1964), toutes les classes de lipides des organismes marins se distinguent des lipides de la plupart des organismes terrestres par la complexité des éléments du mélange d'acides gras. Les acides ramifiés peuvent possiblement servir d'indicateurs de contributions bactériennes à la matière organique des sédiments (Cooper et Blumer, 1968); la même chose pour les acides isoprénoïques qui peuvent indiquer la contribution des animaux benthiques ou planctoniques aux lipides des sédiments. L'acide palmitique provient probablement de la terre ou des plantes marines photosynthétiques d'eaux peu profondes. Cranwell (1974) prétend que les acides de la gamme de C<sub>22</sub> à C<sub>30</sub> trouvés dans les sédiments des lacs représentent une contribution du matériel organique terrestre parce qu'ils sont présents dans les cires des sols, mais, comme dans le cas des *n*-alcanes, ce type d'affirmation n'est guère conclusif.

#### STEROIDES

Les stéroïdes sont largement répandus dans les biotopes terrestres et marins mais en quantité mineure. Ils ont aussi été trouvés dans les sédiments marins récents (Attaway et Parker, 1970; Schwendinger et Erdman, 1963). Le coprostanol (5 $\beta$ -cholestan-3 $\beta$ -ol) est le stéroïde le plus commun des invertébrés marins (Scheuer, *loc. cit.*). L'urochrome (C<sub>43</sub>H<sub>51</sub>O<sub>26</sub>N) est un autre indicateur de la contamination fécale des eaux de surface. Sa présence prouve formellement l'existence d'entérobactéries (Trzilova et Vlckova, 1965) qui ne sont pas, en général, trouvées loin des côtes, dans l'océan. Donc la présence de ces composés peut servir d'indicateur d'apports organiques terrestres, spécialement d'origine humaine.

## HYDRATES DE CARBONE

Selon Degens et Mopper (1975), le rapport glucose-ribose dans un sédiment semble correspondre au rapport de matériel organique terrigène-indigène, puisque le matériel terrigène étudié contenait beaucoup de glucose et peu de ribose, et inversement pour le plancton. Cette découverte repose sur des études détaillées de sédiments marins et d'estuaires, de vases d'égouts et de plancton (Mopper et Degens, 1972; Mopper, 1973). Cependant, le contenu en glucose du phytoplancton est probablement très variable car les  $\beta$ -glucans sont les produits de réserve les plus communs des algues (Handa et Yanagi, 1969) et le xylose, mannose, galactose et glucose (mais pas le ribose) sont les principaux glucides de la matière organique particulaire de surface. Ces composés déjà très oxydés sont probablement rapidement hydrolysés en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$ ; leur présence résultant de la diagénèse (Moore, 1969).

## TERPENES ET AUTRES DERIVES ISOPRENOIQUES

Les triterpanes et les acides triterpanoïques ont été proposés comme traceurs de détritiques organiques terrigènes dans les sédiments des lacs et de la mer (Simoneit, 1974), et leur présence dans de tels sédiments a été prouvée par Ikan *et al.* (1975). Cependant, deux triterpènes qui se retrouvent dans les plantes terrestres, ont été isolés de sources marines (Scheuer, *loc. cit.*) et donc ne peuvent être considérés comme véritables indicateurs de l'origine terrestre.

Le pristane (2,6,10,14-tétraméthylpentadécane) est omniprésent dans une variété d'animaux marins, associé aux triglycérides, les plus grandes quantités se trouvant dans les espèces marines se nourrissant directement de crustacés herbivores (Ackman, 1971). Les algues marines en contiennent,

elles aussi, mais à faibles concentrations (Blumer *et al.*, 1971). Le pristane a été proposé comme traceur de matériel marin (Blumer, 1970), mais sa présence, entre autres, dans le tissu adipeux humain (Try, 1967), met en doute son utilité dans ce rôle. Le phytane (2,6,10,14-tétraméthylhexadécane), quoique moins fréquent que le pristane, est distribué de la même façon dans l'environnement marin, ainsi que dans les sédiments terrigènes (Peake *et al.*, *loc. cit.*), de telle sorte qu'il ne peut servir d'indicateur d'apports marins.

#### CAROTENOIDES ET PIGMENTS

Les caroténoïdes sont présents dans presque toutes les plantes et animaux, et ont été retrouvés dans les sédiments récents (Schwendinger et Erdman, *loc. cit.*). L'ionène et autres produits de dégradation des caroténoïdes résultent de la pyrolyse des sporopollénines (Achari *et al.*, 1967). Le phytol, chaîne latérale de la chlorophylle, commun aux plantes terrestres et marines, est probablement une source majeure d'isoprènes dans les sédiments (Sever et Parker, 1969; Ikan *et al.*, *loc. cit.*), ce qui fait que leur présence ne signifie pas nécessairement une origine terrestre. Les hydrochlorures et les porphyrines proviennent tous deux de la chlorophylle, qui perd facilement son ion magnésium pour former des phaeophytines, et ils sont incorporés dans les sédiments tels quels (Ikan *et al.*, *loc. cit.*), ce qui fait que la même réserve s'applique ici.

#### ACIDES AMINES

Les valeurs relatives des acides aminés individuels révèlent d'importantes variations entre, par exemple, les sédiments des bassins marins, dans lesquels l'arginine, la lysine et la  $\beta$ -alanine totalisent environ 40% de tous les acides aminés présents (Degens *et al.*, 1964); les diatomées, pour lesquelles la plus grande partie des protéines consiste d'acide glutamique, de lysine et de proline



↳Bordovskiy, 1965); les eaux drainant le sol, dans lesquelles la glycine était de loin la plus abondante (jusqu'à 23% du total des acides aminés dissous), avec à sa suite l'acide aspartique, l'alanine et l'acide glutamique (Peake *et al.*, *loc. cit.*); et les acides aminés libres dissous dans l'eau de mer, chez lesquels les acides monoaminé-monocarboxyliques prédominent (Pocklington, 1971, 1972). Cependant les acides aminés des protéines sont trop éphémères pour procurer une indication de longue durée de leur origine, et bien qu'ils existent dans les sédiments, les différences avec l'eau à la surface des sédiments s'expliquent mieux par l'action des microbes et des organismes benthiques (Degens *t al.*, *loc. cit.*), c'est-à-dire qu'à partir du matériel fourni par la mer ou la terre, de nouveaux composés sont synthétisés biologiquement, n'ayant aucune relation directe avec leur origine.

#### POLLEN ET SPORES

Il est évident que les spores et le pollen, n'étant dérivés que de la végétation terrestre, sont de bons indicateurs de la matière organique terrigène (Moore, *loc. cit.*). La couche externe cireuse des grains de pollen, qui peut être identifiée taxonomiquement, est la partie résistante à la décomposition (Davis, 1969). Le pollen et les spores sont communs dans les sédiments près des côtes (Musich, 1973) et ils constituent un indicateur non-équivoque de l'apport de matière organique terrestre.

#### LIGNINE

La lignification est une caractéristique des plantes vasculaires qui les distinguent de tous les autres organismes vivants (Blazey et McClure, 1968). Après la cellulose, la lignine est probablement la plus abondante de tous les matériaux organiques continuellement recyclés sur terre (Kirk, 1971) et,

comparée à d'autres biopolymères, elle est résistante à la dégradation par les micro-organismes, surtout sous conditions anaérobiques, et a été retrouvée histologiquement intacte dans des bois fossiles (Leo et Barghoorn, 1970). La lignine, absente chez les algues (Manskaya, 1970), satisfait donc tous nos critères d'un bon indicateur de matière organique terrigène. Les particules lignifiées dans les sédiments peuvent être rapidement identifiées par coloration (Pocklington et Hardstaff, 1974) et la lignine dispersée est déterminée quantitativement dans les sédiments marins et sous forme particulaire dans l'eau de mer par chromatographie en phase gazeuse des aldéhydes phénoliques produits par l'oxydation avec le nitrobenzène alcalin (Pocklington et MacGregor, 1973; Gardner et Menzel, 1974). Ces méthodes sont maintenant d'usage courant pour l'analyse des sédiments dans nos laboratoires (Pocklington, 1975).

En conclusion, les indicateurs non-équivoques d'origine terrestre semblent être limités au pollen et à la lignine. La preuve d'une origine terrestre déduite des autres indicateurs cités dans ce travail, doit être traitée avec précaution, la vraisemblance d'une origine terrestre augmentant quand deux ou plusieurs indicateurs (et/ou une preuve venant des rapports isotopiques, des minéraux associés, etc.) sont en accord.

#### REFERENCES

- Achari, G., Shaw, G. and Holleyhead, R. 1973. *Chem. Geol.* 12: 229-34.
- Ackman, R.G. 1971. *Lipids* 6: 520-2.
- Aizenshtat, A., Baedeker, M.J. and Kaplan, I.R. 1973. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 1881-98.
- Andelman, J.B. and Suess, M.J. 1970. *Bull. W.H.O.* 43: 479-508.
- Attaway, D. and Parker, P.L. 1970. *Science* 169: 674-5.

- Bader, R.G. 1955. *Geochim. Cosmochim. Acta* 7: 205-11.
- Bergman, E.D., Ikan, R. and Kashman, J. 1964. *Isr. J. Chem.* 2: 171-2.
- Blazey, E.D. and McClure, J.W. 1968. *Am. J. Bot.* 55: 1240.
- Blumer, M. 1970. *In* Symposium on Organic Matter in Natural Waters, 153-165.  
Ed. D.W. Hood, Inst. Mar. Sci., Univ. of Alaska, Occasional Publication  
No. 1.
- Blumer, M., Guillard, R.R.L. and Chase, T. 1971. *Mar. Biol.* 8: 183-9.
- Blumer, M. and Youngblood, W.W. 1975. *Science* 188: 53-5.
- Bordovskiy, O.K. 1965. *Mar. Geol.* 3: 3-114.
- Brown, F.W., Baedeker, M.J., Wissenbaum, A. and Kaplan, I.R. 1972. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36: 1185-1203.
- Clark, R.C. Jr., and Blumer, M. 1967. *Limnol. Oceanogr.* 12: 79-87.
- Cooper, J.E. 1962. *Nature* 193: 744-6.
- Cooper, W.J. and Blumer, M. 1968. *Deep-Sea Res.* 15: 535-40.
- Cranwell, P.A. 1974. *Chem. Geol.* 14: 1-14.
- Davis, M.B. 1969. *Am. Sci.* 57: 317-32.
- Degens, E.T., Reuter, J.H. and Shaw, K.N.F. 1964. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28: 45-66.
- Degens, E.T. and Mopper, K. 1975. *Soil Sci.* 119: 65-72.
- Eglinton, G., Simoneit, B.R.T. and Zoro, J.A. 1975. *Proc. Roy. Soc. London, Ser. B.* 189: 415-42.
- Finger, J.H. and Wastler, T.A. 1969. *J. Water Pollut. Control Fed.* 41: R101-9.
- Gardner, W.S. and Menzel, D.W. 1974. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38: 813-22.
- Han, J., McCarthy, E.D., Van Hoesen, W., Calvin, M. and Bradley, W.H. 1968. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* 59: 29-33.
- Handa, N. and Yanagi, K. 1969. *Mar. Biol.* 4: 197-207.
- Hilditch, T.P. 1947. *In* The Chemical Constitution of Natural Fats, 8, 2d ed., Chapman and Hall, London.
- Hodgson, G.W., Hitchon, B., Taguchi, K., Baker, B.L. and Peake, E. 1968. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32: 737-72.

- Ikan, R., Baedecker, M.J. and Kaplan, I.R. 1975. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39: 195-203.
- Kirk, T.K. 1971. *Annu. Rev. Phytopathol.* 9: 185.
- Leo, R.F. and Barghoorn, E.S. 1970. *Science* 168: 582.
- Leo, R.F. and Parker, P.L. 1966. *Science* 152: 649-50.
- Letolle, R. and Martin, J.M. 1970. *Mod. Geol.* 1: 275-8.
- Lovern, T.A. 1964. *Oceanogr. Mar. Biol.* 2: 169-91.
- Mackie, P.R., Whittle, K.J. and Hardy, R. 1974. *Estuarine Coastal Mar. Sci.* 2: 359-74.
- Mallet, L., Zanghi, L. et Brisou, J. 1967. *C.R. Acad. Sci. Ser. D:* 264: 1534-7.
- Mallet, L. et Sardou, J. 1964. *C.R. Acad. Sci. Groupe 12, 258:* 5264-7.
- Manskaya, S.M. 1970. *Geokhimiya* 3: 297.
- Mohamed, A.F. 1949. *Am. J. Sci.* 247: 116.
- Moore, L.R. 1969. *In Organic Geochemistry:* 265-303. Ed. G. Eglinton and M.T.J. Murphy, Springer-Verlag, N.Y.
- Mopper, K. 1973. Aspects of the biogeochemistry of carbohydrates in aquatic environments. Ph.D. thesis, Joint Program MIT and WHOI.
- Mopper, K. and Degens, E.T. 1972. *Woods Hole Oceanogr. Inst.:* 72-68.
- Musich, L.F. 1973. *Initial Reports of Deep Sea Drilling Project, Volume 18,* Washington (U.S. Government Printing Office): 799-815.
- Oró, J., Nooner, P.W. and Zlatkis, A. 1965. *Science* 148: 77-9.
- Orr, W.L. and Grady, J.R. 1967. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31: 1201-9.
- Peake, E., Baker, B.L. and Hodgson, G.W. 1972. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36: 867-83.
- Pocklington, R. 1971. *Nature* 230: 374-5.
- Pocklington, R. 1972. *Anal. Biochem.* 45: 403-21.
- Pocklington, R. 1973. *Bedford Institute of Oceanography, Report BI-R-73-8.*
- Pocklington, R. 1975. *Bedford Institute of Oceanography, Report BI-R-75-6.*
- Pocklington, R. and Hardstaff, W.R. 1974. *J. Cons., Cons. Int. Explor. Mer* 36: 92-4.

- Pocklington, R. and MacGregor, C.D. 1973. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 3: 81-94.
- Scheuer, P.J. 1973. *Chemistry of Marine Natural Products*, Academic Press, N.Y.
- Schwendinger, R.B. and Erdman, J.G. 1963. *Science* 141: 108-9.
- Sever, J. and Parker, P.L. 1969. *Science* 164: 1052-4.
- Shorland, F.B. 1954. *Nature* 174: 603.
- Simoneit, B.R. 1974. *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume 24*, Washington (U.S. Government Printing Office): 1159-63.
- Stevens, N.P., Bray, E.E. and Evans, E.D. 1956. *Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol.* 40: 975-983.
- Try, K. 1967. *Scand. J. Clin. Lab. Invest.* 19: 385.
- Trzilova, B. and Vlckova, A. 1965. *Cesk. Hyg.* 10: 114-22.
- Vallentyne, J.R. 1957. *J. Fish. Res. Board Can.* 14: 33-82.
- Waldron, J.D., Gowers, D.S., Chibnall, A.C. and Piper, S.H. 1961. *Biochem. J.* 78: 435-42.
- Welte, D.H. and Ehardt, G. 1968. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32: 465-6.
- Youngblood, W.W., Blamer, M., Guillard, R.L. and Fiore, F. 1971. *Mar. Biol.* 8: 190-201.