

Utilisation de photoproduits du phytol dans les études de transfert surface-sédiments phyténals Z et E

Patrick J.-P. GIRAL

Observatoire des Sciences de l'Univers-Centre d'Océanologie de Marseille-URA 41-Faculté des Sciences de Luminy, route Léon Lachamp, 13299 Case 901-F, Marseille (France)

Aux moyens mis en œuvre afin d'étudier les transferts de matière entre la surface et les sédiments, nous pouvons aujourd'hui ajouter l'utilisation de certains photoproduits du phytol *E* (tétraméthyl-3,7,11,15-hexadécène-2-ol-1). Cette molécule peut être liée à de multiples composés (cires, tocophérols,...) détectés dans le milieu, et constitue la chaîne latérale des chlorophylles *a* et *b*. Libérée par hydrolyse acide ou par l'action de la chlorophyllase, elle est rapidement photo-oxydée, pour conduire à divers composés isoprénoides, cétones, alcanes et aldéhydes (Rontani et Giusti, 1988). Ces derniers, les phyténals *Z* et *E* (tétraméthyl-3,7,11,15-hexadécenal-2), sont instables dans l'eau et vont pouvoir être utilisés dans les mesures de vitesse de sédimentation moyenne des particules. Leur quantification est faite en chromatographie en phase gazeuse, et leur identification formelle en comparant leurs spectres de masse contre ceux de témoins synthétisés. Cette méthode a été appliquée à divers échantillons provenant de Méditerranée Occidentale (Rontani et al, 1990).

Les phyténals *Z* et *E* sont produits dans la couche euphotique par photo-oxydation du phytol *E*. La présence de l'isomère *Z*, qui ne peut être produit biologiquement, en est la preuve. Après adsorption sur du matériel sestonique ou absorption, les phyténals vont sédimenter et évoluer au cours du temps, subissant des réactions d'oxydation et de rétroaldolisation. La première réaction est dépendante de la quantité d'oxygène dissous et conduit à la formation des acides isoprénoides *Z* et *E*, communément appelés acides phyténiques (tétraméthyl-3,7,11,14-hexadécénoïque-2 *Z* et *E*). Si ces acides peuvent être produits lors du métabolisme du phytol, la présence de l'isomère *Z* atteste une origine photochimique. La rétroaldolisation conduit à la formation de phytone (triméthyl-6,10,14-pentadécane-2) par réaction des phyténals avec l'eau, et a lieu même en absence totale d'oxygène. Si ces trois produits d'évolution des phyténals ont été maintes fois trouvés dans les sédiments (Brooks et al, 1978), les phyténals sont par contre rarement détectés (Rowland, 1982). Des analyses effectuées sur du matériel particulaire en suivant deux protocoles différents nous ont permis de détecter à chaque fois les phyténals *Z* et *E* (Rontani et al, 1990).

Les utilisations de ces aldéhydes sont multiples du fait de leur instabilité dans l'eau et de l'ubiquité du phytol qui leur donne naissance. Leur présence dans les sédiments permet de définir un matériel 'frais', à haute valeur nutritive, et de rapides transferts entre la surface et les sédiments. Nous proposons donc d'utiliser ces photoproduits dans l'estimation des vitesses de sédimentation de la matière organique en déterminant les quantités (Cz_1 , Cz_2 , Czi) de phyténals aux profondeurs (z_1 , z_2 , z_i) par analyse de matériel particulaire. Connaissant leur temps de demi-vie ($T\theta$) à la température θ , on peut estimer le temps de transit (St) entre chaque niveau. Les phyténals subissent simultanément un apport en provenance du haut et une évolution dans la trappe. Ces considérations nous conduisent aux expressions suivantes:

$$St = (\log(Cz_1) - \log(Cz_2)) * T\theta / \log(2)$$

$$\lim_{n \rightarrow +\infty} (Cz) = \lim_{n \rightarrow +\infty} (C_i * e^{(1/2n)}) = C_i * \lim_{n \rightarrow +\infty} (e^{(1/2n)}) = C_i * 2, \text{ donc } C_i = Cz/2$$

n = temps d'échantillonnage exprimé en périodes ($T\theta$).
 $vm/d = \log(2) * (z_2 - z_1) / ((\log(Cz_1) - \log(Cz_2)) * T\theta)$

Les échantillons de matériel particulaire prélevés à l'aide de trappes à sédiment du 7 au 25 Avril 1987 dans le canyon du Rhône (45°50'N, 4°48'E) au cours d'une campagne ECOMARGE (échantillons codés $\alpha B5$ et $\alpha D5$) à 600 et 900 mètres de profondeur et à une température de 13°C ont été analysés et conduisent aux estimations suivantes:

Quantités de phyténals: 5,1 ppb à 600 m; 3,0 ppb à 900 m.
Flux de phyténals: 2,58 ppb/période à 600 m; 1,52 ppb/période à 900 m, où une période dure 4 jours.
Temps d'échantillonnage: 4,5 périodes (18 jours).
Temps de transit entre 600 et 900 mètres: 0,77 période soit 3 jours.
Vitesse de sédimentation des particules: 100 mètres par jour.

REFERENCES

- BROOKS P. W., MAXWELL J. R. and PATIENCE R. L., 1978. Stereochemical relationships between phytol and phytanic acid, dihydrophytol and C18 ketones in recent sediments. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 42 : 1175-1180.
- RONTANI J.-F. et GIUSTI G., 1988. Photosensitized oxidation of phytol in seawater. *Photochem. Photobiol.*, A:Chemistry, 42 : 347-355.
- RONTANI J.-F., COMBES I., et GIRAL P. J.-P., 1990. Abiotic degradation of free phytol in the water column: A new pathway for acyclic isoprenoid compounds formation in the marine environment. *Geochem. Cosmochim. Acta*, sous presse...
- ROWLAND S.J., 1982. Origins and fate of sediment acyclic isoprenoids. Chapitre 3. Ph.D. Thesis, University of Bristol, U.K.