

Étude, par activation neutronique, de la composition élémentaire de l'algue tropicale *Caulerpa taxifolia*, récemment installée en Méditerranée

*Neutronic activation of the elementary composition of the tropical alga Caulerpa taxifolia,
a newcomer in the Mediterranean Sea*

Henry Augier*, Nathalie Le Tallec*, Claude Ronneau**

*Université d'Aix-Marseille II, Faculté des sciences de Luminy, laboratoire de biologie marine fondamentale et appliquée
et Centre d'études, de recherches et d'informations sur la mer (CERIMER),
Case 901 ; 163, avenue de Luminy, 13288 Marseille Cedex 9, France

** Université de Louvain, Laboratoire de chimie inorganique et nucléaire, Louvain, 1348, Belgique.

Mots clés : Méditerranée, algue, composition élémentaire, *Caulerpa taxifolia*

Key-words : Mediterranean Sea, algae, elementary composition, *Caulerpa taxifolia*

RÉSUMÉ

Augier Henry, N. Le Tallec, C. Ronneau, 1993 - Étude, par activation neutronique, de la composition élémentaire de l'algue tropicale *Caulerpa taxifolia*, récemment installée en Méditerranée. *Mar. Life* 3 (1-2) : 67 - 71.

Des échantillons de la Chlorophycée *Caulerpa taxifolia*, nouvellement installée en Méditerranée, ont été analysés par spectrométrie gamma après activation neutronique. Cette méthode a permis de révéler les éléments suivants : antimoine, arsenic, baryum, brome, cérium, césium, chrome, cobalt, lanthane, or, potassium, rubidium, samarium, scandium, sélénium, sodium, strontium, thorium, uranium. La concentration de ces éléments n'est pas la même dans les pseudo-stolons et les pseudo-feuilles. Dans les deux cas, on a relevé des taux particulièrement élevés en sodium, brome, chrome, strontium et baryum. Les particularités de la composition élémentaire de cette algue sont discutées ; elles ouvrent la voie à des investigations approfondies touchant la recherche fondamentale et la recherche appliquée.

ABSTRACT

Augier Henry, N. Le Tallec, C. Ronneau, 1993 - [Neutronic activation of the elementary composition of the tropical alga *Caulerpa taxifolia*, a newcomer in the Mediterranean Sea]. *Mar. Life* 3 (1-2) : 67 - 71.

Samples of the Chlorophyceae *Caulerpa taxifolia*, recently introduced into the Mediterranean Sea, were analysed by gamma spectrometry after neutron activation. Using this technique, the following elements were identified : antimony, arsenic, barium, bromine, cerium, cesium, chromium, cobalt, gold, lanthanum, potassium, rubidium, samarium, scandium, selenium, sodium, strontium, thorium, uranium. Concentrations of these elements are not the same in the pseudo-stolons as in the pseudo-leaves. In both instances, we found particularly high levels of sodium, bromine, chromium, strontium and barium. The special characteristics of the elementary composition of this alga, are discussed ; they could lead to in-depth investigations of both basic and applied researches.

INTRODUCTION

Caulerpa taxifolia (Vahl) C. Agardh est une algue verte (Ulvophyceae) des mers tropicales utilisée depuis de nombreuses années pour décorer les

aquariums à poissons tropicaux. Son introduction accidentelle en Méditerranée, dans la région de Monaco, daterait de 1984 (Meinesz et Hesse 1991).

La rapide extension de cette algue est due à une reproduction sexuée et à une multiplication

végétative très efficaces et à une adaptation tout à fait remarquable aux conditions écologiques méditerranéennes, notamment à la température de l'eau qui est un facteur limitant pour les autres espèces de caulerpes de Méditerranée (Augier et Robert, 1981).

L'extension géographique et bathymétrique de la caulerpe qui entre en concurrence, dans certains secteurs, avec la flore et la faune en place, pose un problème écologique dont on maîtrise encore mal le degré de gravité.

Un programme de recherche visant à mieux connaître cette plante marine a par conséquent été mis au place ; l'étude de sa composition élémentaire constitue le premier volet de cette série d'investigations.

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Site de prélèvement

Les algues ont été récoltées le dimanche 3 mai 1992, au large de la côte Ouest du cap Martin (Alpes-Maritimes), à une profondeur de 11 m. *Caulerpa taxifolia* se développait par touffes reliées par des pseudo-stolons traçants sur des rhizomes apparents de *Posidonia oceanica*. Les feuilles de *Caulerpa taxifolia* ne recouvraient pas celles de *Posidonia oceanica*.

Préparation des échantillons

Les algues fraîchement ramassées sont débarassées des épiphytes, des coquillages et des restes de rhizomes de *Posidonia oceanica*.

Elles sont ensuite séparées en deux lots : un

lot de pseudo-stolons et un lot de pseudo-feuilles. Les 3 243 pseudo-feuilles échantillonnées avaient une longueur moyenne de 3,8 cm.

Les deux lots sont placés au congélateur à une température de - 25°C pendant au moins 24 heures. Lorsque la congélation s'avère complète, les échantillons sont lyophilisés selon une technique mise au point au laboratoire (Augier 1970).

Analyse par activation neutronique

Les poudres lyophilisées sont d'abord réduites en cendres dans un four à 560°C selon le procédé décrit par Foulquier et Philippot (1982). Les cendres sont ensuite exposées à un bombardement thermique à neutrons pendant 3 x 8 heures à une vitesse de 3 x 10¹¹ particules cm⁻² s⁻¹.

Les témoins des éléments variables ont été également irradiés en même temps que les échantillons.

A cause de la difficulté dans le transport des échantillons entre le réacteur et le laboratoire de spectrométrie aux rayons x, certains éléments dont les isotopes ont une demi-vie inférieure à quelques heures, n'ont pas pu être analysés (Al, Cl, Ge, I, In, Mg, Ti et V).

La spectrométrie gamma a été effectuée sur une ligne d'assemblage contenant un détecteur Ge (Li) de 80 cm³ couplé à un analyseur d'impulsion à 406 canaux (Camberra Série 35 plus).

Après quelque 20 ou 30 heures d'irradiation, on a pu détecter les taux de désintégration de l'énergie d'émission de As, Au, Br, K, Na, Sm et U. Les échantillons ont été ensuite stockés pendant une vingtaine de jours, puis les éléments dont les

Tableau 1 - Composition élémentaire de la Chlorophycée *Caulerpa taxifolia* récoltée au cap Martin en mai 1992 (Les résultats sont exprimés en ppm de matière sèche). / *Elementary composition of Chlorophyceae C. taxifolia collected from Cap Martin, in May 1992 (results are expressed in ppm of dry weight).*

Éléments	Symboles	Pseudo-stolons	Pseudo-feuilles
Antimoine	Sb	0,19	0,56
Arsenic	As	14,30	27,30
Baryum	Ba	95,25	57,50
Brome	Br	684,50	712,00
Cérium	Ce	1,87	1,87
Césium	Cs	0,03	0,005
Chrome	Cr	7,15	3,71
Cobalt	Co	1,03	1,85
Lanthane	La	0,98	0,35
Or	Au	0,008	0,005
Potassium	K	3231,00	3996,00
Rubidium	Rb	3,29	2,50
Samarium	Sm	0,16	0,39
Scandium	Sc	0,12	0,79
Sélénium	Se	0,50	0,24
Sodium	Na	68982,00	111884,00
Strontium	Sr	141,50	137,00
Thorium	Th	0,21	0,13
Uranium	U	0,47	0,00

radionuclides ont une longue demi-vie ont pu être identifiés (Ba, Ce, Co, Cr, Cs, Rb, Sb, Se, Sr et Th).

Certains éléments n'ont pas pu être détectés par l'activation neutronique à cause de la faible probabilité de leur absorption de neutrons (par exemple, C, Cd, F, H, N, O, Pb, Sn, etc.) ou de la caractéristique de non gamma-transmissibilité (par exemple : Cu, P, S, Si, etc.).

Il n'en demeure pas moins que l'activation neutronique est actuellement une technique très performante qui permet l'identification et le dosage simultanés d'un grand nombre d'éléments dont certains en trop faible quantité seraient indétectables par les méthodes traditionnelles d'analyse (c'est le cas par exemple, du samarium, du scandium, du césium et de l'or).

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Les résultats ont été portés dans le Tableau 1. La lecture de ce tableau montre que 19 éléments ont pu être révélés dans le thalle de *Caulerpa taxifolia*. Cette liste ne doit pas être considérée comme exhaustive car, ainsi qu'il a été expliqué dans le chapitre méthodologie, certains éléments ne peuvent pas être révélés par la méthode employée.

Les éléments identifiés peuvent être classés en fonction de leur concentration en 3 catégories principales :

- éléments majeurs :

- > 3 000 ppm : sodium, potassium
- > 500 ppm : brome

- > 100 ppm : strontium
- éléments intermédiaires :
 - > 10 ppm : baryum, arsenic
 - > 1 ppm : chrome, rubidium, cobalt
 - ≤ 0,5 ppm : lanthane, sélénium
- éléments mineurs :
 - > 0,1 ppm : uranium, thorium, antimoine, samarium, scandium
 - < 0,01 ppm : césium
 - < 0,001 ppm : or.

Ce classement quantitatif est tout à fait conforme à ce que l'on connaît de la composition élémentaire des macroalgues (Yamamoto *et al.*, 1965, 1969, 1979, Patil et Joshi, 1967, Lunde 1970, Yamamoto et Ishibashi 1971, Phillips 1977) et même des posidonies (Augier *et al.*, 1991, Grauby *et al.*, 1991).

Les concentrations élevées en sodium et en potassium du thalle des algues rappellent la composition de l'eau de mer. Ces deux éléments sont, en effet, considérés comme faisant partie des composants dissous majeurs (Aminot et Chaussepied 1983). Si l'on tient compte que le rapport poids frais/poids sec varie de 7,5 à 8,5 chez *Caulerpa taxifolia*, on peut en déduire que les concentrations de K et Na des pseudo-stolons et les pseudo-feuilles sont légèrement supérieures à celles de l'eau de mer. Par ailleurs, la proportion de ces deux éléments dans l'eau de mer (K/Na = 1/27) est assez semblable à celle de l'algue (1/21 pour les pseudo-stolons, 1/28 pour les pseudo-feuilles). Cette particularité méritait d'être soulignée, car elle est peu fréquente chez les macroalgues. La lecture du

Tableau 2 - Teneurs en potassium, sodium, chrome, cobalt et strontium des algues marines (ppm de matière sèche, d'après Fujita et Shigematsu 1970, Ishibashi et Yamamoto 1959, Ishibashi *et al.*, 1964 ; Yamamoto 1960, Yamamoto *et al.*, 1965, 1969, 1979, Saltzmann 1955). /Potassium, sodium, chrome, cobalt, strontium concentrations in seaweeds (ppm dry weight, following Fujita and Shigematsu 1970, Ishibashi and Yamamoto 1959, Ishibashi *et al.*, 1964 ; Yamamoto *et al.*, 1965, 1969, 1979, Saltzmann 1955).

GENRES ESPÈCES	K	Na	Cr	Co	Sr
<i>Caulerpa okamura</i>	-	-	-	2,51	-
<i>Chaetomorpha crassa</i>	13200	6500	1,82	0,15	230
<i>Chaetomorpha spiralis</i>	-	-	-	0,41	-
<i>Codium fragile</i>	-	-	-	1,52	-
<i>Codium pugniformis</i>	25800	66600	2,53	0,68	-
<i>Enteromorpha compressa</i>	-	-	-	1,17	330
<i>Enteromorpha linza</i>	-	-	-	-	-
<i>Letterstedtia japonica</i>	-	-	-	0,29	170
<i>Monostroma nitidum</i>	7600	17900	2,07	1,47	180
<i>Ulva conglobata</i>	1700	1000	1,21	0,75	-
<i>Ulva pertusa</i>	5100	3600	0,95	0,80	218
<i>Chlorophycées</i>	1700	1000	0,95	0,15	170
	25800	66600	2,53	2,51	330
	10680	19120	1,71	0,97	225
<i>Phéophycées</i>	700	400	0,52	0,27	440
	35700	16900	2,83	1,70	2720
	12758	7683	1,17	0,69	1583
<i>Rhodophycées</i>	300	200	0,50	0,26	20
	6500	10700	1,42	0,75	11500
	2225	3450	0,96	0,52	2386

Tableau 2 montre, par ailleurs, que si la concentration en potassium de la caulerpe n'est pas trop éloignée de celle des autres algues, celle du sodium est par contre plus élevée non seulement par rapport aux Chlorophycées, mais aussi par rapport aux Phéophycées et aux Rhodophycées.

Les teneurs de *Caulerpa taxifolia* en brome et en strontium sont élevées et, par conséquent, tout à fait remarquables, mais cela n'a rien d'original car la plupart des macroalgues présentent des valeurs semblables et même souvent plus élevées encore (Tableau 2 et Vinogradov 1953, Lewin 1962). C'est également le cas pour les posidonies bien que les valeurs soient assez fluctuantes (Grauby *et al.*, 1991).

En ce qui concerne les autres éléments, on peut remarquer que les teneurs en cobalt, thorium, antimoine, arsenic et sélénium sont assez voisines de celles des autres algues (Tableau 2 et Lewin 1962, Booth 1964, Lunde 1970, Philipps 1977) ; les concentrations en chrome sont par contre nettement plus élevées chez la caulerpe (Tableau 2 et Philipps 1977). La comparaison avec la posidonie (Augier *et al.*, 1991, Grauby *et al.*, 1991) montre que l'arsenic est plus concentré chez la caulerpe et que le rubidium, le lanthane, le sélénium, l'antimoine, le césium et l'or sont plus concentrés chez la posidonie. Pour le baryum, le chrome, le samarium et le scandium, les teneurs de la caulerpe sont plus élevées que celles des feuilles de posidonies, mais plus faibles que celles des rhizomes.

Les analyses ont également permis de révéler des différences significatives dans la composition élémentaire de *Caulerpa taxifolia* selon la partie étudiée. Ainsi l'uranium, qui existe dans les pseudostolons, n'a pu être révélé dans les pseudo-feuilles. Au point de vue quantitatif, les concentrations les plus élevées ont été trouvées :

- dans les pseudo-feuilles pour l'antimoine, l'arsenic, le brome, le césium, le cobalt, le potassium, le samarium, le sodium ;

- dans les pseudo-stolons pour le baryum, le chrome, le lanthane, l'or, le rubidium, le sélénium, le strontium, le thorium.

La connaissance de ces différences peut être mise à profit selon l'utilisation envisagée de cette algue.

Étonnante par sa capacité élevée d'adaptation aux diverses conditions écologiques méditerranéennes, *Caulerpa taxifolia* l'est aussi en ce qui concerne sa composition élémentaire, notamment par sa teneur importante en sodium et en chrome et également en brome et en strontium.

Ces particularités ouvrent la voie à des investigations d'ordre métabolique dans le domaine des sciences fondamentales qui peuvent déboucher sur des applications, notamment dans le domaine pharmaceutique. Cette question fera l'objet de développements ultérieurs.

REMERCIEMENTS

Il nous est agréable de remercier ici Jean Marcel Lacueille et Patrick Maillard de la section "bio", Comité de Provence, de la Fédération française d'études et de sports sous-marins pour leur aide très précieuse dans la récolte de l'algue au cap Martin.

BIBLIOGRAPHIE

- Aminot A., M. Chaussepied, 1983 - *Manuel des analyses chimiques en milieu marin*. Centre Nation. Expl. Océans (ed.), Brest : 395 pp.
- Augier H., 1970 - La lyophilisation ; son utilisation en phycologie. *Bull. Mus. Hist. nat. Marseille*, **30** : 229-251.
- Augier H., P. Robert, 1981 - Sur la présence de *Caulerpa prolifera* (Forskali) Lamouroux dans les îles d'Hyères et sur sa signification bioclimatique et écologique. *Trav. sci. Parc natl Port-Cros*, **7** : 119-128.
- Augier H., C. Ronneau, P. Roucoux, R. Lion, O. Charlent, 1991 - Elementary composition study by neutronic activation of the marine phanerogam *Posidonia oceanica* (L.) Delile collected in a referring area of Port-Cros National Park (Mediterranean, Fr.). *Mar. Biol.*, **109** (2) : 345-353.
- Booth E., 1964 - Trace element and seaweeds. In : *IVth International Symposium on Seaweed*, Biarritz sept. 1961, Pergamon Press, pp. 385-392.
- Foulquier L., J.C. Philippot, 1982 - Métrologie de l'environnement, échantillonnage et préparation d'organismes d'eau douce. Mesure des radionucléides émetteurs gamma. *Rapp. C.E.A.* 5 163 : 1-53.
- Fujita T., T. Shigematsu, 1970 - Atomic absorption spectrometric determination of strontium, calcium and magnesium in seaweeds. *Japan Anal.*, **19** : 893-899.
- Grauby A., H. Augier, R. Lion, O. Charlent, 1991 - Neutron activation analysis of elemental composition in a marine phanerogam, *Posidonia oceanica* (L.) Delile : a biological indicator of pollution. *Environ. expl Bot.*, **31** (3) : 255-265.
- Ishibashi M., T. Yamamoto, 1959 - The content of ash, sodium and potassium in seaweeds. *Rec. oceanogr. Wks Japan*, **3** : 109-115.
- Ishibashi M., T. Yamamoto, T. Fujita, 1964 - Cobalt content in seaweeds. *Rec. oceanogr. Wks Japan*, **7** : 17-24.
- Lewin R.A., 1962 - *Physiology and biochemistry of algae*. Academic Press New York, 929 pp.
- Lunde G., 1970 - Analysis of trace elements in seaweeds, *J. Sci. Fd Agric.*, **21** : 416-418.
- Meinesz A., B. Hesse, 1991 - Introduction et invasion de l'algue tropicale *Caulerpa taxifolia* en Méditerranée nord-occidentale. *Oceanologica Acta*, **14** (4) : 415-426.
- Patil B.A., G.V. Joshi, 1967 - Seasonal variations in chemical composition of *Ulva lactuca* and sea water. *Indian J. expl. Biol.*, **5** (4) : 236-238.
- Phillips D.J.H., 1977 - The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments - A review. *Environ. Pollut.*, **13** (4) : 281-317.
- Saltzman B.E., 1955 - Microdetermination of cobalt in biological materials. *Analyt. Chem.*, **27** : 284-287.

- Vinogradov A.P., 1953 - *The elementary chemical composition of marine organisms*. Sears Foundation for marine Research, Memoir II, New Haven, 458 pp.
- Yamamoto T., 1960 - Quantitative determination of chromium in seaweeds. *Nippon Kagaku Zasshi*, **81** : 388-391.
- Yamamoto T., T. Fujita, M. Ishibashi, 1965 - On the inorganic constituents of seaweeds, determination of cobalt in seaweeds. *Nippon Kagaku Zasshi*, **86** : 49-53.
- Yamamoto T., T. Fujita, T. Shigematsu, 1969 - Strontium content in seaweeds. *Rec. oceanogr. Wks Japan*, **10** : 29-38.
- Yamamoto T., M. Ishibashi, 1971 - The content of trace elements in Seaweeds. In : *Proc. 7th Intern. Seaweed Symp.*, Sapporo, Japan, 8-12 august 1971, pp : 511-514.
- Yamamoto T., Y. Otsuka, M. Okazaki, 1979 - The distribution of chemical elements in Algae. In : *Marine Algae in Pharmaceutical Science*. W. de Gruyter (ed.), New York, pp : 569-607.

Reçu en juin 1993 ; accepté en février 1994. / Received June 1993 ; accepted February 1994.