Zeitschrift: Archives des sciences et compte rendu des séances de la Société
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 38 (1985)
Heft: 2

Artikel: Hydrocarbures polycycliques aromatiques dans les sédiments du lac Léman

Autor: Dreier, Francine / Siles, Samuel / Buchs, Mina

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-740474

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 04.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Arch. Sc. Genève	Vol. 38	Fasc. 2	pp. 215-224	1985

HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES AROMATIQUES DANS LES SÉDIMENTS DU LAC LÉMAN

PAR

Francine DREIER, Samuel SILES, Mina BUCHS, Fazil O. GÜLAÇAR et Armand BUCHS*

RÉSUMÉ

Des prélèvements de sédiment de surface du lac Léman ont été analysés pour leur teneur en hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA). La détermination de la présence et de l'abondance des composés aromatiques non substitués (phénanthrène, fluoranthène/pyrène, chrysène et benzofluoranthène/benzopyrène) par rapport à celles de leurs dérivés alkylés permet une corrélation directe avec le degré de pollution, dont l'origine doit être attribuée à l'apport du bassin versant et aux précipitations.

ABSTRACT

Samples of surface sediment cores from lake Geneva have been analyzed for their content in Polycyclic Aromatic Haydrocarbons (PAH). The presence and the abundances of the unsubstituted PAH (phenanthrene, fluoranthene, pyrene, chrysene and benzofluoranthene versus those of their substituted homologs are correlated with the nature and the degree of pollution.

INTRODUCTION

Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) sont des polluants très répandus. Ces vingt dernières années, de nombreuses études ont été entreprises dans le but de déterminer l'origine, la nature, l'importance et l'impact de ces substances dans l'environnement (OHTA *et al.*, 1983; BARTLE *et al.*, 1981; WINDSOR Jr. et HITES, 1979; HITES *et al.*, 1977).

L'analyse des HPA dans des sédiments du lac Léman qui est présentée dans cette étude peut être comparée avec les mesures effectuées ailleurs en Suisse, comme dans les lacs de Zurich, de Constance, de Lucerne et le Greifensee (WAKEHAM *et al.*, 1980a). Elle complète aussi les résultats présentés lors du dernier colloque de la Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman (CIPEL) qui s'est tenu à Genève en 1983 et au cours duquel on a élaboré divers aspects de la pollution, comme les micropolluants organiques, l'eutrophisation au niveau de la végétation macrophytique et des

* Laboratoire de spectrométrie de masse, 16, boulevard d'Yvoy, 1211 Genève 4

microorganismes bactériens, les apports du milieu rural et des eaux usées, l'analyse du phosphore, de l'azote, des métaux lourds et des éléments traces.

Il faut noter que dans les sédiments récents, les HPA de sources anthropogéniques sont en concentration telle qu'il est souvent difficile de quantifier en leur présence ceux provenant de la diagénèse précoce de précurseurs biogéniques.

Comme sources de HPA, on doit considérer les combustibles fossiles et le bois, qui par leur combustion, constitue l'essentiel de l'apport anthropogénique. Cette combustion produit surtout des HPA non alkylés (GIGER et SCHAFFNER, 1978); il faut y ajouter la pollution par le pétrole, qui est caractérisée par la dissémination de HPA alkylés et finalement la diagénèse de certains précurseurs biologiques contenus dans la biomasse, tels les stérols ou les terpénoïdes cycliques, qui représente l'apport non anthropogénique (VENKATESAN et KAPLAN, 1982; WAKEHAM *et al.*, 1980b).

Dans les sédiments récents du lac Léman, comme dans ceux d'autres lacs suisses, la présence de HPA de sources anthropogéniques, essentiellement non alkylés, est donc un indicateur direct du degré de la pollution provenant des divers processus de combustion (trafic automobile, chauffage, etc.).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous présentons ici les résultats de l'analyse de trois carottes de sédiment du lac Léman. Le bassin versant — avec le Rhône et la Dranse comme affluents — et les lessivages dus aux précipitations constituent les apports de matières organiques les

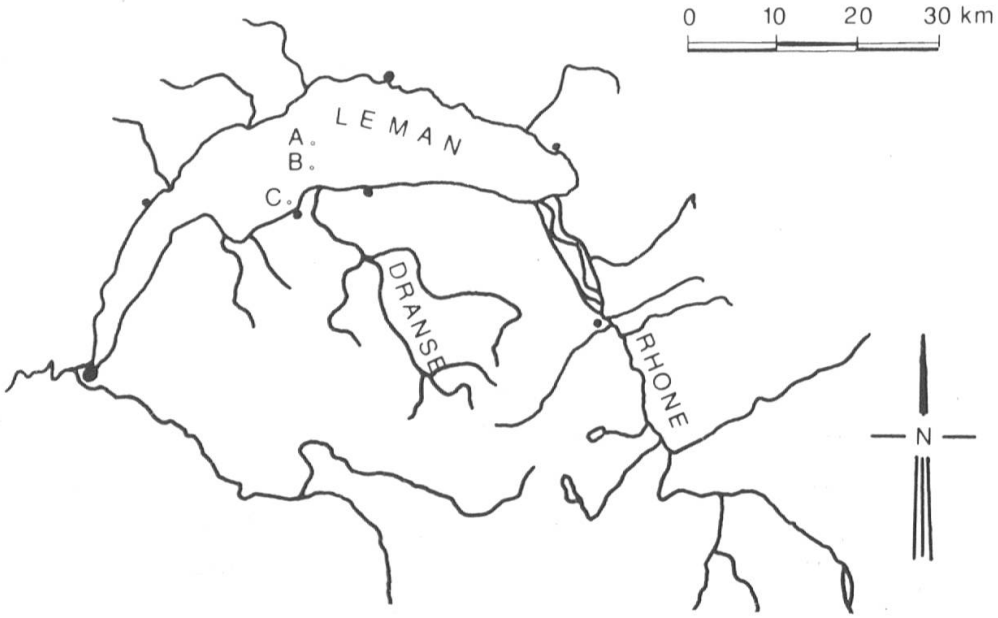

FIG. 1. — Carte du lac Léman et de son bassin versant.
— Localisation des prélèvements de sédiment.

plus importants. D'autres origines, comme les déversements non raccordés à des stations d'épuration et la navigation peuvent également contribuer à l'apport total de HPA (CHASSAING *et al.*, 1983).

Les sédiments analysés dans cette étude, ont été prélevés à trois profondeurs différentes (MERMOUD, 1982). Une première carotte (A) a été prélevée à 309 m de fond dans la plaine centrale du lac, une seconde (B) à 79 m, en aval de l'embouchure de la Dranse, et la troisième (C) au large de Thonon-les-Bains à 40 m de profondeur. On a récolté de 9 à 16 cm de sédiment de surface au moyen d'un carottier «Jenkins-Mortimer». Les carottes ont été conservées à 4 °C avant d'être débitées en tranches de 2 à 5 cm d'épaisseur et tous les échantillons ont été congelés avant d'être analysés. Les trois carottes présentaient les caractéristiques rassemblées dans le tableau 1.

TABLEAU 1.

Caractéristiques des carottes A, B et C.

Tranche code	Tranche cm	Couleur du sédiment	Poids de sédiment sec	Teneur en eau %
A1	0-2	marron foncé	14,1 g	87
A2	2-5	noir	49,3 g	68
A3	5-8	noir foncé	94,3 g	49
A4	8-13	noir	145,6 g	50
A5	13-16	gris clair	57,2 g	57
B1	0-2	brun	15,1 g	83
B2	2-4	brun	16,8 g	81
B3	4-6	gris foncé	20,9 g	77
B4	6-9	noir	39,5 g	71
B5	9-11	gris clair	35,2 g	66
B6	11-13	gris clair	39,4 g	61
C1	0-2		17,8 g	70
C2	2-4		44,1 g	59
C3	4-7	gris clair	63,0 g	57
C4	7-9		45,0 g	56

La séparation des différentes classes de composés organiques a été décrite en détail par MERMOUD *et al.* (1981); elle est schématisée dans la figure 2.

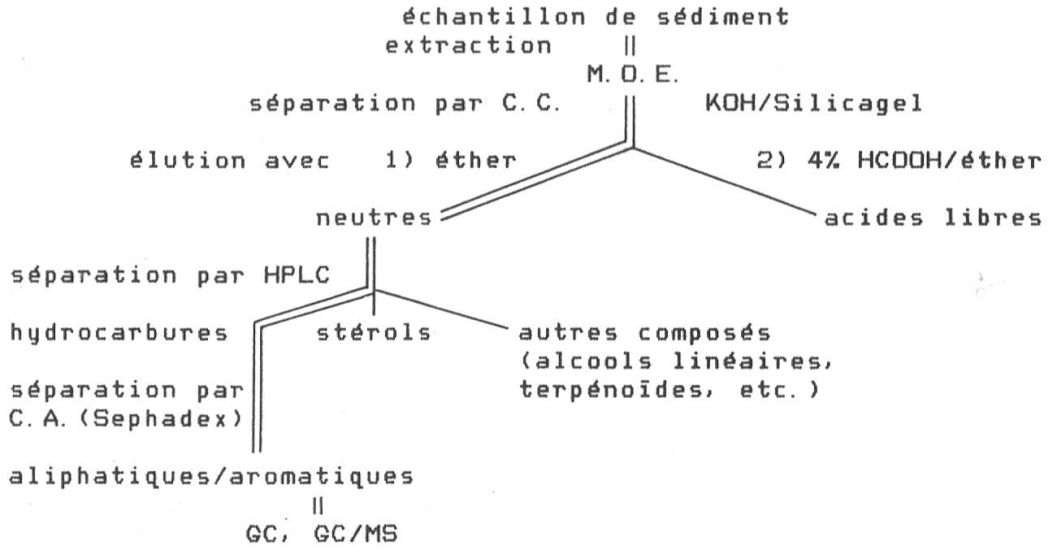

FIG. 2. ——— Schéma de séparation de la Matière Organique Extraite (M.O.E) d'une tranche de sédiment en classes de composés.
═══ Séparation des hydrocarbures polycycliques aromatiques.

C. C. : chromatographie sur colonne
HPLC : chromatographie liquide à haute pression
C. A. : chromatographie par adsorption (Sephadex LH-20)
GC : chromatographie en phase gazeuse
GC/MS : couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse

Les hydrocarbures aromatiques sont séparés des hydrocarbures aliphatiques par chromatographie d'adsorption (GRIMMER *et al.*, 1982). A cet effet, on utilise 30 g de gel Sephadex LH-20 dans un mélange de cyclohexane/isopropanol (1:1). Avant d'ajouter le mélange d'hydrocarbures au sommet de la colonne, on lui incorpore un traceur UV sous forme d'une solution contenant 5% de naphtalène. Cette façon de procéder exclut évidemment l'analyse ultérieure du naphtalène dans les sédiments. On élue ensuite par fractions de 5 ml. Après l'élution d'environ 50 à 60 ml, contenant les composés aliphatiques, l'apparition du traceur UV marque le début des fractions contenant les composés aromatiques. L'élution des HPA est complète après 50 à 60 ml.

Analyse qualitative des HPA

Après évaporation du solvant, les HPA sont séparés et identifiés par la chromatographie en phase gazeuse couplée avec la spectrométrie de masse. Nous avons utilisé pour cela un système GC/MS Finnigan 4021 avec une colonne capillaire non polaire SE-54 en silice fondue, et un système d'injection «splitless». Les différents composés

ont été identifiés aussi bien par leur temps de rétention que par leur spectre de masse, en les comparant à des substances de référence (PAH-610-M, Polluant Kit de Supelco Inc.). En spectrométrie de masse par impact électronique les ions moléculaires des HPA ne subissent que très peu de fragmentation, les noyaux aromatiques stabilisant la charge positive. Pour les HPA non substitués l'ion moléculaire (M+) fournit même toujours le pic de base. En plus, un deuxième électron est éjecté et le pic à la masse M/2 est lui aussi important. Chez les HPA substitués par un groupe méthyle, c'est l'ion (M-15)+ qui est un pic important. Pour les composés portant des substituants avec 2, 3 ou 4 atomes de carbone on observe la perte de méthyle ou d'éthyle. De chaînes aliphatiques latérales plus longues n'ont pas été trouvées dans la fraction des HPA que nous avons étudiée.

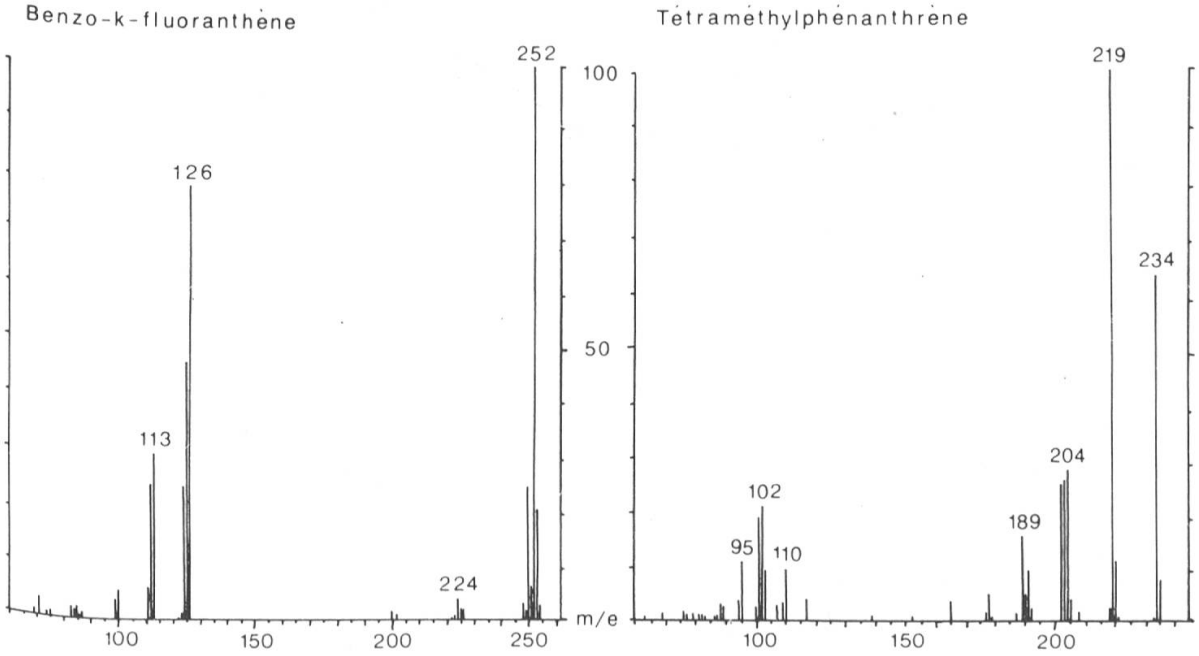

FIG. 3. — Spectres de masse du benzo-k-fluoranthène et du tétraméthylphénanthrène (C4), composés identifiés dans la tranche 3 de la carotte A.

Analyse quantitative des HPA.

Etant donné les très faibles quantités de substances à analyser, nous avons utilisé une méthode de quantification par chromatographie en phase gazeuse (GROB et GROB, 1978). Une quantité connue (100 ng/µl) de chlorotétradécane, utilisé comme substance de référence, est coinjectée avec l'échantillon à analyser (au total environ 600 ng/µl, les concentrations des produits les plus importants variant entre 10 et 100 ng/µl). Un chromatographe Carlo Erba Fractovap 4160, équipé d'un injecteur «on-column» pour colonnes capillaires était connecté à un intégrateur Hewlett-Packard 3388A qui a permis de comparer l'importance des signaux correspondant aux diffé-

rents pics chromatographiques. La détermination d'un facteur de réponse moyen pour le détecteur à ionisation de flamme a servi pour mesurer les teneurs des divers HPA avec une précision de l'ordre de ±10%. On a utilisé la même colonne (SE-54) que celle employée pour l'analyse qualitative, ce qui a permis de reproduire exactement l'ordre d'élution des divers composés.

Les conditions de l'analyse par GC ont été les suivantes: injection à froid («on-column») sur une colonne SE-54 (20 m×0,315 mm, épaisseur du film 0,25 µm). Programme de température: 35 °C pendant 1 min; de 35 à 90 °C à raison de 15 °C/min; de 90 à 190 °C à raison de 4 °C/min; de 190 à 290 °C à raison de 8 °C/min; puis isotherme à 290 °C. Gaz vecteur: Hélium à une pression de 0,7 kg/cm².

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le chromatogramme en phase gazeuse de la figure 4 montre, à titre d'exemple, les pics correspondant aux HPA isolés de la tranche de sédiment B5 du lac Léman.

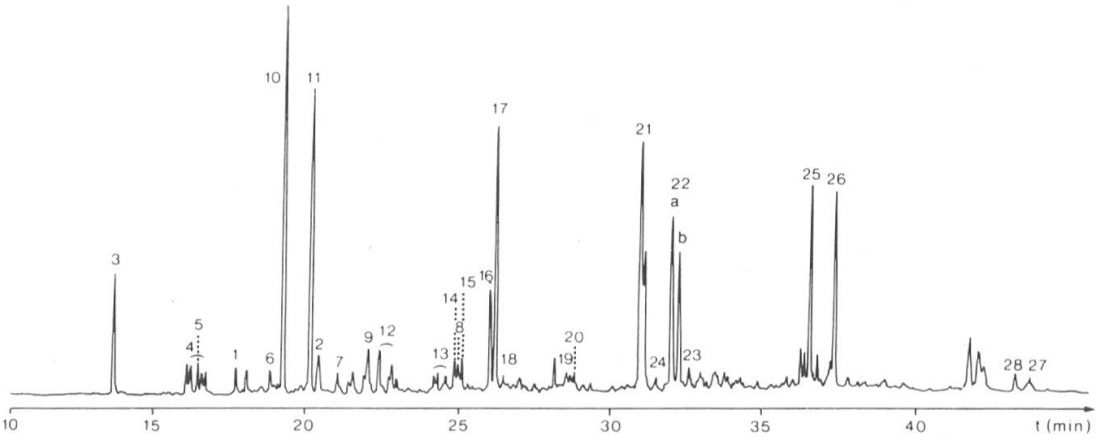

FIG. 4 — Hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) dans la tranche 5 de la carotte B. — Les numéros renvoient au tableau 2 pour l'identification et la teneur.

Les plus grands pics correspondent aux HPA non substitués. En beaucoup plus faibles concentrations, on peut identifier de nombreux dérivés alkylés. L'abondance des composés aromatiques indiquée dans le tableau 2 suggère un dépôt récent et une origine anthropogénique (OHTA *et al.*, 1983; WAKEHAM *et al.*, 1980a).

En classant les HPA par séries de composés homologues, on constate que dans cette carotte les phénanthrènes représentent environ 10% des HPA. Les homologues C1 (méthyle), C2 (diméthyle ou éthyle), C3 et C4 sont tous présents, mais en quantités plus faibles que le phénanthrène non substitué.

Les isomères tétracycliques — fluoranthène et pyrène — et leurs homologues substitués représentent environ 40% de la totalité des HPA. Les dérivés alkylés du

pyrène sont cependant moins nombreux et moins abondants par rapport aux composés non substitués que dans le cas de phénanthrènes.

La série isomère du chrysène ne représente qu'environ 20% et comme homologue substitué on détecte seulement une trace de composé méthylé. Cette diminution de la variété et de l'abondance des homologues substitués s'accentue dans la série pentacyclique (benzopyrènes et benzofluoranthène) qui représente 30% des HPA, tous purement aromatiques et non substitués. Enfin, la série hexacyclique n'est présente qu'en trace.

Numéro de pic	HPA	MM	distribution en % des HPA totaux	distribution en ng/g de sédiment sec
1	Ø-Naphthalène	190	1	25
2	Ø-Me-Naphthalène	218	1	25
3	Phénanthrène	178	4	100
4	Me-Phénanthrènes (C1)	192	4	95
5	Méthylène-Phénanthrène	190	1	25
6	C2-Phénanthrènes	206	0,5	12,5
7	C3-Phénanthrènes	220	trace	1
8	C4-Phénanthrènes	234	trace	1
9	Bz-Fluorènes	216	1	25
10	Fluoranthène	202	15,5	390
11	Pyrène	202	13,5	340
12	Me-Pyrènes (C1)	216	5	125
13	C2-Pyrènes	230	4	100
14	Bz-Naphtho-thiophène	234	1	25
15	Bz[ghi]Fluoranthène	226	3	75
16	Bz-Anthracène	228	3	75
17	Chrysène	228	10	250
18	Triphénylène	228	1	25
19	Me-Bz-Anthracène	242	0,5	12,5
20	Me-Chrysène	242	0,5	12,5
21	Bz-Fluoranthène	252	13	330
22a	Bz[e]Pyrène	252	4,5	110
22b	Bz[e]Pyrène	252	3,5	90
23	Pérylène	252	2	50
24	Me-Cholanthrène	268	trace	1,5
25	Indéno-Pyrène	276	4	100
26	Bz-Pérylène	276	3	75
27	Coronène	300	trace	1
28	Di-Bz-Pyrène	302	trace	1,5
	HPA totaux		100 %	2800 ng/g

La distribution de HPA est représentative pour toutes les tranches des trois carottes analysées. Les composés aromatiques non substitués sont toujours plus abondants que leurs homologues méthylés (C1), qui eux-mêmes sont plus abondants que les homologues C2, et si des homologues C3 et C4 sont identifiés, leurs présence devient de plus en plus faible (SPORSTOL *et al.*, 1983).

La figure 5 montre les quantités relatives des HPA substitués (C1, C2, etc.) par rapport aux HPA non substitués de la série pyrène-fluoranthène.

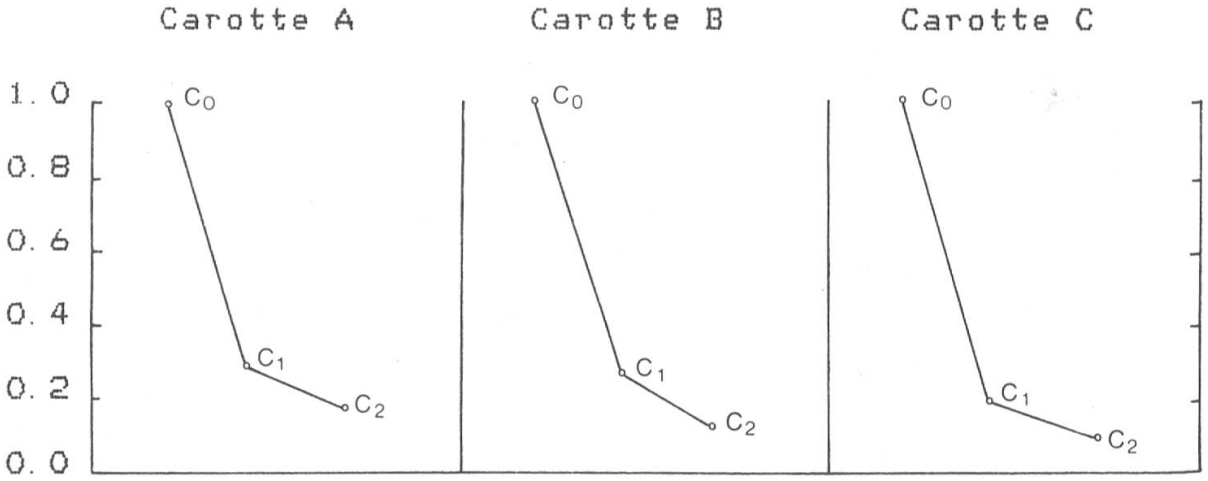

FIG. 5 — Degré de substitution de la série pyrène/fluoranthène

La proportion de HPA non substitués par rapport aux homologues alkylés est souvent en relation directe avec le degré de combustion, une huile brûlée à haute température (2000 °K) étant par exemple exempte de HPA substitués, alors qu'une température de combustion plus basse (1000 °K) laisse des HPA partiellement substitués. Par contre, lors des transformations à température ambiante qui se produisent sur une période de temps très longue (Mio d'années), les HPA alkylés sont plus abondants que les HPA non substitués, ce qui est évidemment le cas des produits diagénétiques et du pétrole (LAFLAMME et HITES, 1978).

TABLEAU 3.

Carotte A code	cm	séd. sec µg/g	Carotte B code	cm	séd. sec µg/g	Carotte C code	cm	séd. sec µg/g
A1	0-2	0,8	B1	0-2	1,2	C1	0-2	1,7
A2	2-5	0,9	B2	2-4	1,6	C2	2-4	1,5
A3	5-8	2,3	B3	4-6	2,6	C3	4-7	1,0
A4	8-13	1,7	B4	6-9	3,8	C4	7-9	0,3
A5	13-16	1,8	B5	9-11	2,8			
			B6	11-13	1,9			

La somme de tous les HPA identifiés et quantifiés par la chromatographie en phase gazeuse (cf. figure 4 et tableau 2) donne la teneur totale en HPA pour chaque tranche des trois carottes et figure dans le tableau 3.

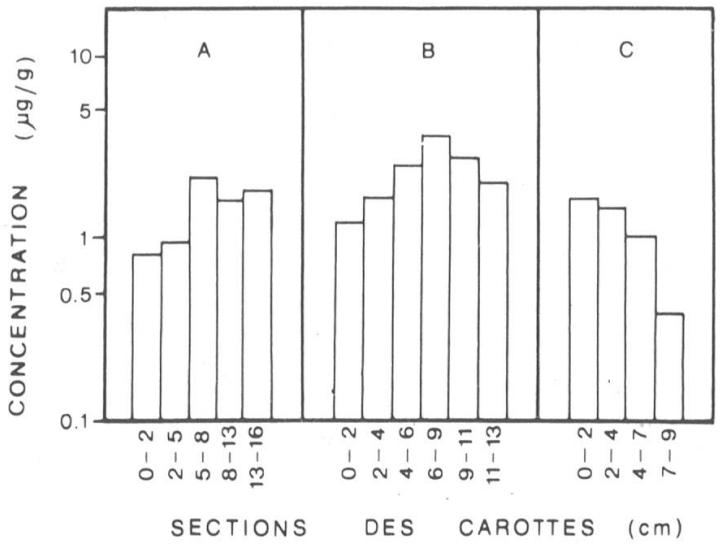

FIG. 6 — Profil de profondeur des HPA des trois carottes montrant leur concentration en µg/g de sédiment sec. (échelle logarithmique).

Pour l'interprétation de ces résultats on doit considérer séparément les différents apports possibles:

Dans la carotte A, prélevée dans la plaine centrale du lac, l'apport atmosphérique et celui du bassin versant semblent à peu près comparables. Les quantités de HPA se situent autour d'une valeur de 2 µg/g de sédiment sec.

Dans la carotte B, prélevée en aval de l'embouchure de la Dranse, l'apport fluvial direct augmente les concentrations en HPA (environ 2,75 µg/g de sédiment sec).

Dans la carotte C, prélevée non loin du port de Thonon-les-Bains mais à l'écart d'un apport fluvial direct, les HPA proviennent aussi en partie des moteurs de bateaux.

Dans tous les cas, les HPA identifiés ont une origine anthropogénique. Leur distribution et leur qualification est semblable pour les trois carottes prélevées.

BIBLIOGRAPHIE

K.D. BARTLE, M.L. LEE et S.A. WISE, "Modern analytical methods for environmental polycyclic aromatic compounds." J. Chem, Soc. *10* 113-158 (1981)

B. CHASSAING, P. BURKHARD et D. BURUS, «Bilan des apports connus au Léman.» Colloque sur l'eutrophisation et la pollution du Léman, rapport 2.1.1 (1983).

W. GIGER et Ch. SCHAFFNER, "Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment by glass capillary gas chromatography." Anal. Chem. *50,* 243 (1978)

G. GRIMMER, K.W. NAUJACK et D. SCHNEIDER, "Profile analysis of PAH by glass capillary GC in atmospheric particulate matter in the ng range collecting 10 m^3 of air." Fresenius Z. Anal. Chem. *311,* 475 (1982)

K. GROB et G. GROB, "On-column injection onto glass capillary columns." J. Chromatogr. *151,* 311 (1978)

R.A. HITES, R.E. LAFLAMME et J.W. FARRINGTON, "Sedimentary Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: The historical record." Science *198,* 829 (1977)

R.E. LAFLAMME et R.A. HITES, "The global distribution of PAH in recent sediments." Geochim. Cosmochim. Acta *42,* 289 (1978)

F. MERMOUD, «Géochimie des stérols et des acides gras dans les sédiments du lac Léman et du Voua de la Motte.» Thèse N° 2060, Genève 1982

F. MERMOUD, O. CLERC, F.O. GÜLAÇAR et A. BUCHS, «Analyse des acides gras et des stérols dans le plancton du lac Léman.» Archives des Sciences *34,* 367 (1981)

K. OHTA, N. HANDA et E. MATSUMOTO, "Trends and factors governing polycyclic aromatic hydrocarbon levels in Tokyo Bay sediments." Geochim. Cosmochim, Acta *47,* 1651 (1983)

S. SPORSTOL, N. GJOS, R.G. LICHTENTHALER, K.O. GUSTAVSEN, K. URDAL et F. ORELD, "Source identification of aromatic hydrocarbons in sediments using GC/MS." Environ Sci. Technol. *17,* 282 (1983)

M.I. VENKATESAN et I.R. KAPLAN, "Distribution and transport of hydrocarbons in surface sediments of the Alaskan Outer Continental shelf." Geochim. Cosmochim. Acta *46,* 2135 (1982)

S.G. WAKEHAM, Ch. SCHAFFNER et W. GIGER, "PAH in recent lake sediments — I. Compounds having anthropogenic origins." Geochim. Cosmochim. Acta *44,* 403 (1980a)

S.G. WAKEHAM, Ch. SCHAFFNER et W. GIGER, "PAH in recent lake sediments — II. Compounds derived from biogenic precursors during early diagenesis." Geochim. Cosmochim. Acta *44,* 415 (1980b)

J.G. WINDSOR Jr. et R.A. HITES, "PAH in Gulf of Maine sediments and Nova Scotia soils." Geochim. Cosmochim. Acta *43,* 27 (1979)