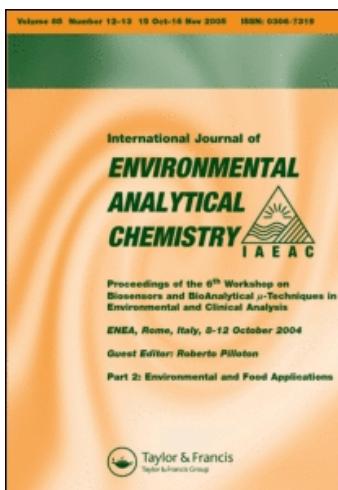


This article was downloaded by:
On: 18 January 2011
Access details: Access Details: Free Access
Publisher Taylor & Francis
Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



International Journal of Environmental Analytical Chemistry

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713640455>

Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lacustral Sediments by High Resolution Shpol'skii Spectrofluorimetry at 10K

A. Saber^a; J. Jarosz^a; M. Martin-bouyer^a; L. Paturel^a; M. Vial^a

^a Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université de Savoie, Chambéry Cédex, France

To cite this Article Saber, A. , Jarosz, J. , Martin-bouyer, M. , Paturel, L. and Vial, M.(1987) 'Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lacustral Sediments by High Resolution Shpol'skii Spectrofluorimetry at 10K', International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 28: 3, 171 – 184

To link to this Article: DOI: 10.1080/03067318708081859

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/03067318708081859>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Lacustral Sediments by High Resolution Shpol'skii Spectrofluorimetry at 10 K†

A. SABER, J. JAROSZ, M. MARTIN-BOUYER, L. PATUREL and M. VIAL

Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire, Université de Savoie, B.P. 1104, 73011 Chambéry Cédex, France

(Received February 11, 1986; in final form July 19, 1986)

Among the numerous sensitive analytical methods developed, the high resolution Shpol'skii spectrofluorimetry at 10 K is particularly suitable for quantitative determination of traces of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) in complex mixture, because of its high selectivity and high sensitivity. Indeed PAH incorporated into *n*-alkane matrix at low temperature yield high resolution fluorescence spectra of quasi lines with multiplet structure related to several insertion sites. A method for qualitative and quantitative analysis has been developed from these Shpol'skii spectra. Quantitative results have been obtained from various origins, water and air. In this paper, this method is carried out for quantitative determination of PAHs in lacustral sediments (Benzo(a)Pyrene, Benzo(k)Fluoranthene, Indeno(1,2,3-cd)Pyrene, Benzo-(ghi)Perylene, Benzo(b)Fluoranthene, Benzo(j)Fluoranthene, Benzo(b)Chrysene, Benzo(e)Pyrene, Pyrene, Perylene). An extraction and purification procedure of samples must be adapted to Shpol'skii spectrofluorimetry analysis. The choice of this sample treatment, depending of total organic pollution levels of sediments, is discussed.

Parmi les nombreuses méthodes analytiques sensibles utilisées, la spectrofluorimétrie Shpol'skii haute résolution à la température 10 K, est particulièrement adaptée pour la détermination quantitative des traces d'hydrocarbures aromatiques polycycliques

†Presented at the 3rd Workshop on the Chemistry and Analysis of Hydrocarbons, Lausanne, Switzerland, March 20-21, 1986.

dans les mélanges complexes, par sa grande sélectivité et sa haute sensibilité. En effet, les molécules d'HAP insérées dans des matrices de *n*-alcanes à très basse température, présentent des spectres de fluorescence très bien résolus sous forme de quasi-raies avec une structure de multiplets, en relation avec différents modes d'insertion. Une méthode d'analyse qualitative et quantitative a été développée à partir de ces spectres Shpol'skii. Elle a été appliquée à la mesure des teneurs en HAP dans l'eau et dans l'air. Cette méthode est ici utilisée pour la détermination des concentrations d'HAP dans les sédiments lacustres (Benzo(a)Pyrène, Benzo(k)Fluoranthène, Indéno(1,2,3-cd)Pyrène, Benzo(ghi)Pérylène, Benzo(b)Fluoranthène, Benzo(j)Fluoranthène, Benzo(b)Chrysène, Benzo(e)Pyrène, Pyrène, Pérylène). Le traitement des échantillons prélevés, avant analyse spectrofluorimétrique, nécessite une procédure d'extraction et de purification adaptée à la spectrofluorimétrie Shpol'skii. Le choix de cette procédure est discuté en fonction du niveau de pollution en matières organiques totales des sédiments.

KEY WORDS: PAHs, lacustral sediments, high resolution Shpol'skii spectrofluorimetry, quantitative analysis, qualitative analysis.

INTRODUCTION

L'action cancérogène des hydrocarbures aromatiques polycycliques est bien admise,¹⁻³ aussi la détermination de leur teneur dans l'environnement apparaît de ce fait capitale et fait l'objet de nombreux travaux (air,⁴⁻⁷ eau⁸⁻⁹ et sédiments¹⁰⁻²³).

Les techniques analytiques employées²⁴⁻²⁶ sont d'une mise en œuvre délicate nécessitant des appareillages très élaborés; parmi ces techniques, la spectrofluorimétrie basse température est particulièrement bien adaptée à la détermination quantitative des mélanges complexes d'HAP.^{27-30,40-43}

L'étude concerne la mise au point de procédures d'extraction et de purification des HAP dans les sédiments qui soient adaptées à la fois à notre méthode analytique et à des analyses de routine.

Une optimisation préliminaire de cette étude en fonction du niveau de pollution en matières organiques des sédiments a été effectuée pour le dosage des HAP suivants dans les sédiments du Lac d'Aiguebelette (Savoie): Benzo(a)Pyrène, BaP; Benzo(k)Fluoranthène, BkF; Benzo(ghi)Pérylène, B(ghi)P; Indéno(1,2,3-cd)Pyrène, I(1,2,3-cd)P; Benzo(b)Fluoranthène, B(b)F; Benzo(b)Chrysène, B(b)C; Benzo(j)Fluoranthène, B(j)F; Benzo(e)Pyrène, B(e)P; Pyrène, P; Pérylène, Per.

1. APPAREILLAGE ET PRODUITS

Un dispositif expérimental a été développé dans notre laboratoire permettant de réaliser des analyses par spectrofluorimétrie Shpol'skii à la température de 10 K en matrice d'octane. Il est constitué d'une cellule tri-étagée permettant un refroidissement simultané de trois échantillons. Les caractéristiques techniques de cet appareillage ont été détaillées par ailleurs.³¹

La source d'excitation est une lampe de mercure 1000 W (SP 1000 Philips). Une bande spectrale d'intensité lumineuse excitatrice est sélectionnée, entre 260 et 380 nm, par un filtre MTO-H325C. Le rayonnement de fluorescence est analysé à l'aide d'un monochromateur Monospeck 1000 (Hilger et Watts) équipé d'un réseau 1200 traits/mm et d'un photomultiplicateur EMI 6256-B; la bande passante est approximativement de 0,04 nm pour une ouverture de fente de 50 µm. La vitesse d'enregistrement du spectre est de 2 nm/mm après amplification synchrone du signal (Brower 131), avec une constante de temps de 1 seconde.

Les HAP qui ont servi à préparer les solutions de référence ont été fournis par la Commission des Communautés Européennes (Bruxelles); le Pyrène et le Perylène sont des produits Schuchardt recristallisés, les mini-colonnes de silice SEP-PAK (Waters) servent à chromatographier les échantillons avant leur analyse. Les solvants utilisés—chloroforme, hexane, méthanol, octane, toluène—sont de qualité purum.

2. METHODE ANALYTIQUE

2.1. Etude bibliographique

Les HAP se caractérisent par des mélanges complexes à des teneurs infinitésimales dans l'environnement, nécessitant des techniques analytiques très élaborées, les plus utilisées étant les méthodes chromatographiques et spectroscopiques.^{24-25,32}

Habituellement, les sédiments sont extraits par solvant, au Soxhlet, ou par digestion alcaline, ou par ultrasons,¹³⁻²³ extraction suivie ou non d'une saponification, les phases de purification ou de fractionnement les plus utilisées étant la purification sur florisol et le

fractionnement sur gel de silice. Le rendement de la procédure de traitement de l'échantillon a été évalué entre 70 et 80%.

2.2. Spectrofluorimétrie basse température

2.2.1. Principe La spectrofluorimétric à la température 10 K, en matrice polycristalline d'alcane ou spectrofluorimétrie Shpol'skii,³³⁻³⁷ est du fait de sa grande sensibilité et sélectivité bien adaptée aux mélanges complexes. Les spectres de fluorescence des HAP sont en effet très bien résolus, sous forme de quasi-raies associées en multiplets. Cette structure de multiplets est liée à l'existence de plusieurs modes d'insertion de la molécule HAP dans la matrice d'alcane.³⁸⁻³⁹

Les spectres ainsi obtenus sont caractéristiques de l'HAP, permettant de l'identifier et de le quantifier.

2.2.2. Aspect quantitatif La partie quantitative de la méthode analytique repose sur la normalisation des intensités de fluorescence des HAP par l'intensité de la raie excitatrice de mercure diffusée par la matrice polycristalline et enregistrée dans les mêmes conditions expérimentales que les spectres de fluorescence.⁴⁰⁻⁴¹

2.2.3. Applications Cette méthode analytique a été utilisée au laboratoire pour quantifier les HAP dans l'environnement:⁴²⁻⁴³

- dans l'air, à l'émission de fumées d'usines et dans leur environnement immédiat.
- dans les eaux de ruissellement de chaussées autoroutières et de lessivage de tunnels routiers.

3. PROTOCOLE OPERATOIRE

3.1. Prélèvements

Les sédiments ont été prélevés dans le lac d'Aiguebelette (Lac Jurassien, Savoie) à l'aide d'un carottier, réalisé au laboratoire, ne perturbant pas la stratigraphie des sédiments (Figure 1).

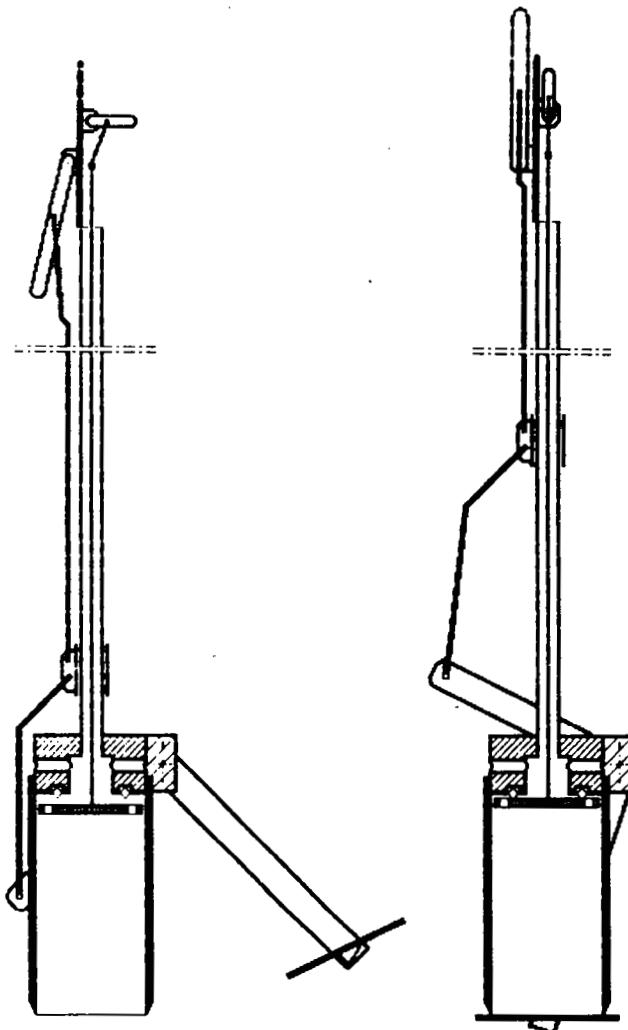


FIGURE 1 Schémas de l'appareil (ouvert et fermé) de prélèvements.

Les échantillons ont été conservés à la température de -20°C dans des bocaux en verre, à fermeture hermétique. L'extraction est faite sur les premiers centimètres de la carotte prélevée.

3.2. Procédures d'extraction et de purification

Dans la recherche d'une méthode d'extraction et de purification des HAP dans les sédiments, les choix retenus tiennent compte d'une part de la spécificité de la méthode de dosage par spectrofluorimétrie Shpol'skii et, d'autre part, de conditions opératoires simples, rapides et fiables.

Nous avons utilisé la procédure d'extraction par ultrasons, du fait de sa rapidité (3 heures), face à la lenteur de la procédure par soxhlet (1 à 4 jours); les étapes ultérieures, saponification et purification peuvent varier suivant les caractéristiques des sédiments, essentiellement leur pollution organique totale.

Trois procédures ont été définies (Figure 2):

Procédure 1—Attaque acide, ultrasons,
—Saponification de l'extrait,
—Purification de l'extrait sur mini-colonnes Sep-pak,
dilution éventuelle avant analyse spectrofluorimétrique;

Procédure 2—Attaque acide, ultrasons,
—Saponification de l'extrait,
—Dilution avant analyse;

Procédure 3—Attaque acide, ultrasons,
—Purification de l'extrait sur mini-colonne Sep-pak,
dilution éventuelle avant analyse.

Le choix de l'une des trois procédures, la mieux adaptée au traitement de l'échantillon, doit prendre en compte les conditions suivantes:⁴¹

- un fond continu de fluorescence négligeable (purification satisfaisante);
- la constance du rapport d'intensité relative des raies vibroniques d'un HAP (dilution suffisante);
- une mesure de concentration compatible avec la dynamique de l'étalonnage.

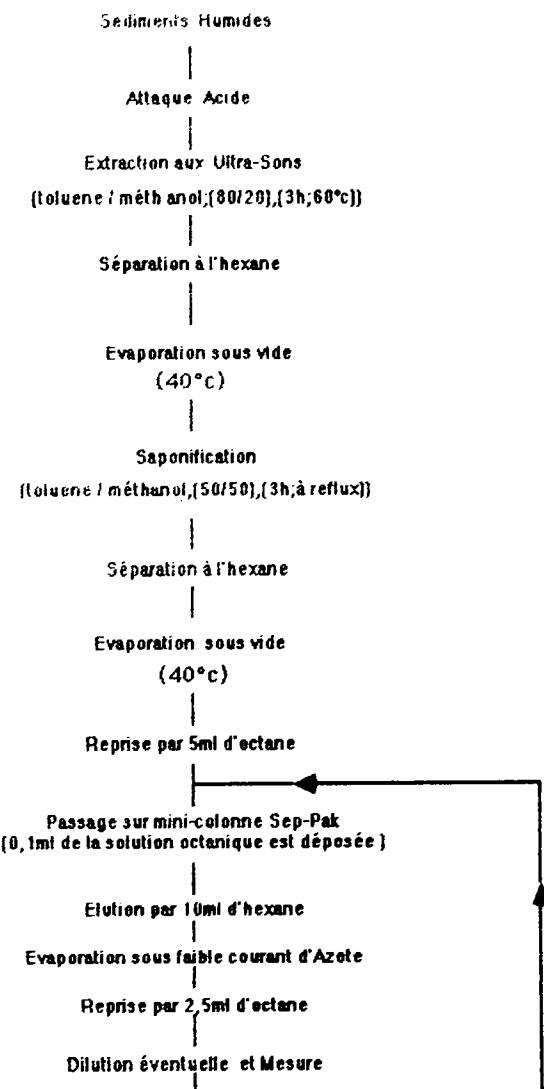


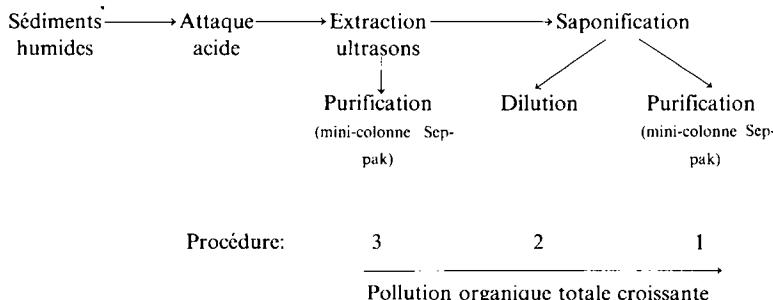
FIGURE 2 Procédure d'extraction et de purification des échantillons prélevés dans les sédiments lacustres.

3.3. Discussion

A partir des essais effectués, nous remarquons que:

- pour des sédiments faiblement pollués en matières organiques (~ 50 à 70 mg d'hydrocarbures totaux/kg de sédiments secs),²⁰ la Procédure 3 donne de bons résultats (Tableau I);
- pour des sédiments fortement pollués en matières organiques ($\sim 20\,000$ mg d'hydrocarbures totaux/kg de sédiments secs),²⁰ la Procédure 1 est nécessaire, le passage par l'étape de saponification permet de diminuer la charge en matières organiques lipidiques avant la phase de purification sur Sep-pak;
- pour des sédiments moyennement pollués en matières organiques (~ 1200 mg d'hydrocarbures totaux/kg de sédiments secs),²⁰ la Procédure 2 donne de bons résultats pour des échantillons dont le rapport HAP/matières organiques totales est très faible (Tableau II).

En résumé, le choix de la procédure mise en oeuvre dépend du niveau de pollution organique totale de l'échantillon et des teneurs en HAP. Il peut se schématiser par le diagramme suivant:



4. DOSAGE DES HAP DANS LES SEDIMENTS DU LAC D'AIGUEBELETTE

Deux séries de prélèvements de sédiments ont été effectuées. Les sites A et B sont différenciés par la proximité pour le site B d'une zone dominée par l'élevage et l'agriculture.

TABLEAU I

Etude de l'influence de la saponification de l'échantillon sur les résultats du dosage des HAP dans le cas d'un sédiment faiblement pollué.

Composé	Teneurs en HAP $\mu\text{g}/\text{kg}$ sédiment sec	
	Ultrasons, saponification et purification	Ultrasons et purification
BaP	12,96	12,87
BkF	6,42	6,08
BghiP	7,76	7,68
IP	9,33	9,09
BbF	13,41	11,05
Per	9,27	12,93

TABLEAU II

Comparaison de l'extraction par ultrasons-purification et de l'extraction par ultrasons-saponification, dans le cas d'un sédiment moyennement pollué.

Composé	Teneurs en HAP $\mu\text{g}/\text{kg}$ sédiment sec	
	Ultrasons, purification	Ultrasons, saponification
BaP	4,33	6,73
BkF	1,80	2,48
BghiP	2,78	4,82
IP	4,21	7,34
BbF	2,83	2,88
BbC	5,96	8,96
Per	3,40	6,39

Les deux spectres de fluorescence (Figures 3 et 4) correspondent aux deux sites A et B. Les histogrammes (Figures 5 et 6) traduisent les teneurs en HAP correspondantes.

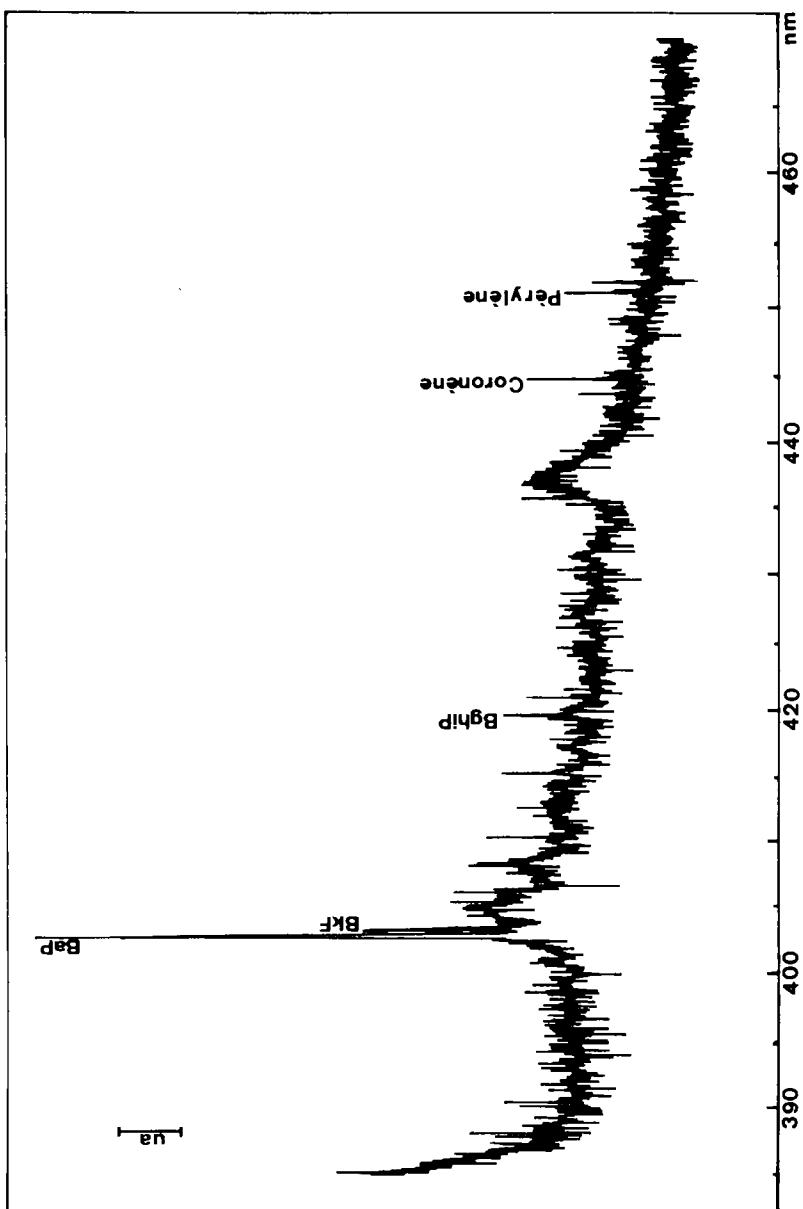


FIGURE 3 Spectre d'HAP d'un échantillon prélevé sur le site A.

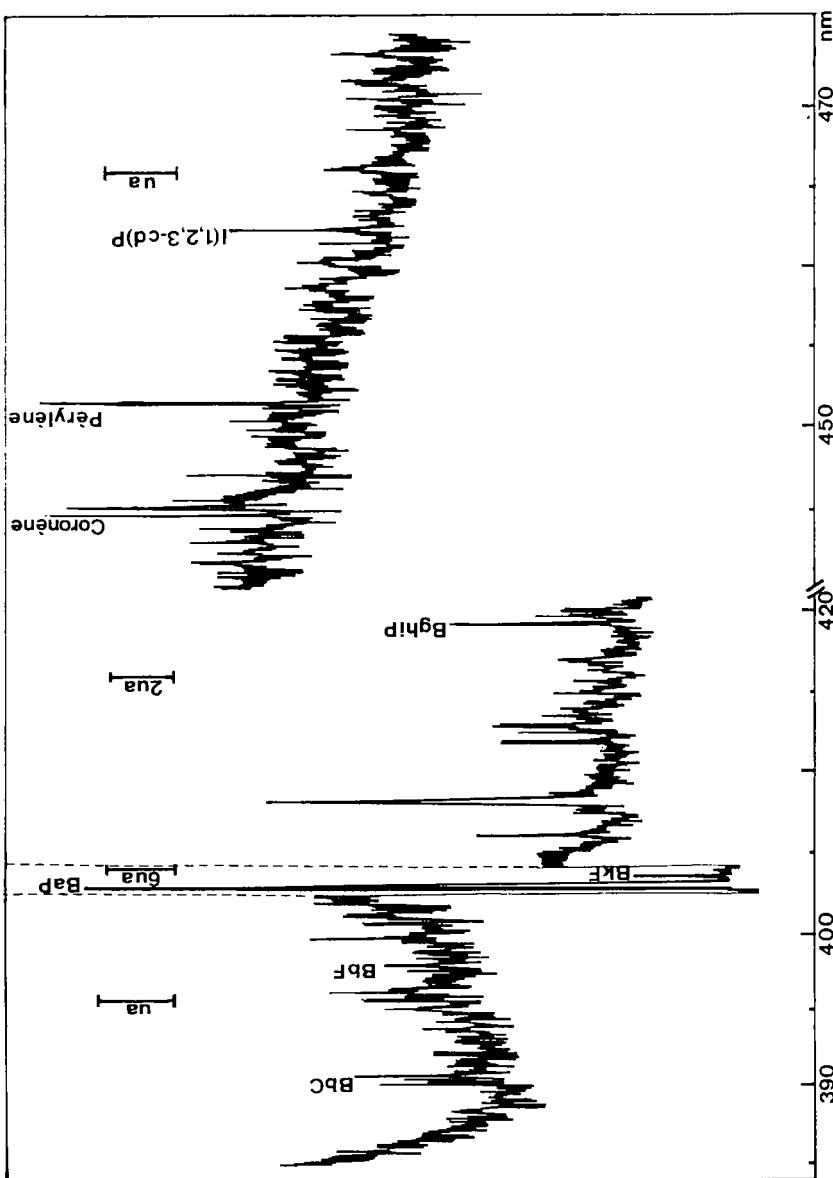


FIGURE 4 Spectre d'HAP d'un échantillon prélevé sur le site B.

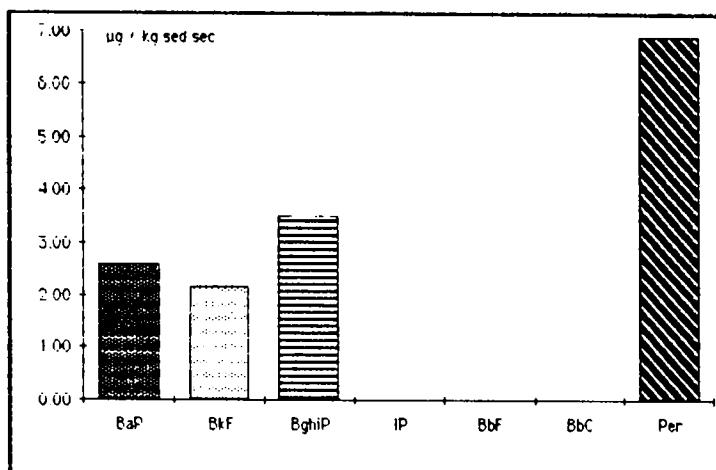


FIGURE 5 Histogramme des concentrations d'HAP dans les sédiments prélevés sur le site A.

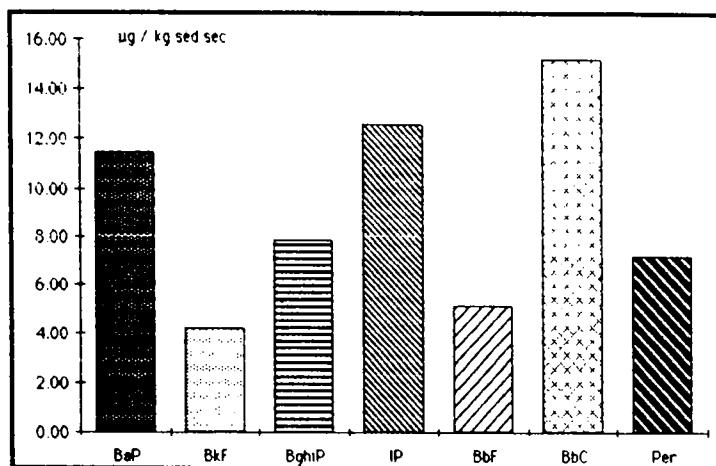


FIGURE 6 Histogramme des concentrations d'HAP dans les sédiments prélevés sur le site B.

Comparées aux valeurs de la littérature,⁴⁴⁻⁴⁵ les teneurs en HAP seraient de même ordre de grandeur que celles obtenues pour les lacs ruraux (Lac de Constance, rive rurale).⁴⁴ Les taux des HAP obtenus permettent de considérer le lac comme étant pour l'instant peu pollué.

Bibliographie

1. IARC, Lyon, France, 3 (1973).
2. M. Daune and R. P. Fuchs, *La Recherche* **11**, 1066 (1980).
3. G. F. Strniste and R. J. Brake, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Chemical Analysis and Biological Fate* (Cooke and Dennis, eds.) (Battelle Press, Columbus, Ohio, 1981), Fifth International Symposium, pp. 109-118.
4. L. Fishbein, *Sci. Total. Environ.* **4**, 305 (1973).
5. G. Grimmer, K. W. Naujack and D. Schneider, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **10**, 256 (1981).
6. M. D. Gerstel and K. S. Basden, *Journal and Proceedings* **7**, 114 (1981).
7. M. Moller, I. Alfheim, S. Larssen and A. Mikalsen, *Environ. Sci. Technol.* **16**, 221 (1982).
8. J. M. Neff, *Sources, Fate and Biological Effects* (Applied Science Publishers Ltd., London, 1979), p. 262.
9. W. M. Lewis, *Water Treat. Exam.* **24**, 243 (1975).
10. M. J. Suess, *Sci. Total. Environ.* **6**, 239 (1976).
11. S. G. Wakeham, C. Schaffner and W. Giger, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44**, 415 (1980).
12. M. Heit, Y. Tan, C. Klusek and J. C. Burke, *Water, Air, Soil Pollut.* **15**, 441 (1981).
13. E. Pambelparisoa, *Rapport Université* (Aix-Marseille III, France, 1980).
14. J. Y. Chen, *Etude physico-chimique des hydrocarbures dans le milieu marin (eau sédiments)*. (Thèse de docteur d'Université d'Aix-Marseille III, France, 1982).
15. G. Mille, M. Giuliano and H. Dou, *Vie Marine* **5**, 57 (1983).
16. G. Muller, G. Grimmer and H. Bohnee, *Naturwissenschaften* **64**, 427 (1977).
17. G. Mille, J. Y. Chen and H. Dou, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* **11**, 295 (1982).
18. B. Sanoni and C. Mandon, *Analysis* **9**, 259 (1981).
19. U. Forstner and G. Muller, *Géo. J.* **5**, 417 (1981).
20. S. Sporstol, R. G. Lichtenthaler and F. Oreld, *Analytica Chimica* **69**, 343 (1985).
21. P. D. Bohem and J. W. Farrington, *Environ. Sci. Technol.* **18**, 840 (1984).
22. F. G. Prahl and R. Carpenter, *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 1013 (1983).
23. J. Ducreux and G. Bodennec, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **40**, 355 (1985).
24. H. Kunte, *IARC Sci. Publ.* **29**, 91 (1979).
25. K. D. Barte, M. L. Lee and S. A. Wise, *Chem. Soc. Rev.* **10**, 113 (1981).
26. D. Grange and P. Clément, *Rapport de Recherche LPC* (Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 1981), p. 103.
27. G. F. Kirkbright and G. G. de Lima, *Proc. Soc. Anal. Chem.* **11**, 55 (1974).
28. J. Rima, M. Lamotte and J. Joussot-Dubien, *Anal. Chem.* **54**, 1059 (1982).

29. Y. Yang, A. P. D'Silva, V. A. Fassel and M. Iles, *Anal. Chem.* **52**, 1350 (1980).
30. T. Y. Gaevaya and A. Y. Khesina, *J. Anal. Chem. USSR* **29**, 1913 (1974).
31. L. Paturel, J. Jarosz, C. Fachinger and J. Suptil, *Anal. Chim. Acta* **147**, 381 (1983).
32. S. Hala, M. Kuras and M. Popl, *Comprehensive Analytical Chemistry* 13 (1981).
33. E. V. Shpol'skii, R. A. Il'Ina and A. Klimova, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **87**, 935 (1952).
34. E. V. Shpol'skii and T. N. Bolotnikova, *Pure Appl. Chem.* **37**, 183 (1974).
35. G. F. Kirkbright and C. G. de Lima, *Analyst* **99**, 338 (1974).
36. E. M. Inmam, A. Jurgensen and J. D. Winefordner, *Analysis* **107**, 538 (1982).
37. A. Colmsjö and Stenberg, *Anal. Chem.* **51**, 145 (1979).
38. M. Lamotte, A. M. Merle, J. Joussot-Dubien and F. Dupuy, *Chem. Phys. Lett.* **34**, 410 (1975).
39. A. M. Merle, *Orientation et déformation de deux hydrocarbures aromatiques polynucléaires en matrice monocrystalline d'heptane: Le coronène et le triphénylène* (Thèse de doctorat ès sciences physiques, Université de Bordeaux I, 1978).
40. M. Wittenberg, J. Jarosz and L. Paturel, *Anal. Chim. Acta* **160**, 185 (1984).
41. M. Wittenberg, *Détermination des HAP dans l'environnement par spectrofluorimétrie Shpol'skii à 10 K: contribution à l'analyse quantitative* (Thèse de docteur-ingénieur, Université de Savoie et Université de Paris VII, 1984).
42. M. Wittenberg, J. Jarosz, L. Paturel, M. Vial, M. Martin-Bouyer and B. Delignette, *Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Mechanisms, Methods and Metabolism* (Battelle Press, Columbus, Richland, 1984), Eighth Internat. Symposium, pp. 1429–1440.
43. M. Wittenberg, J. Jarosz, L. Paturel, M. Vial and M. Martin-Bouyer, *Analysis* **13**, 249 (1985).
44. G. Grimmer and H. Böhnke, *Z. Naturforsch* **32**, 703 (1977).
45. M. Heit, *Water, Air and Soil Pollution* **11**, 447 (1979).