

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ À

L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À CHICOUTIMI

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DE LA MAITRISE EN PRODUCTIVITÉ AQUATIQUE

PAR

LOUIS MARTEL

B. Sc. en biologie

ANALYSE SPATIO-TEMPORELLE DES HYDROCARBURES

POLYCYCLIQUES AROMATIQUES (HPA) DANS LES

SÉDIMENTS DU FJORD DU SAGUENAY, QUÉBEC

AVRIL 1985



Mise en garde/Advice

Afin de rendre accessible au plus grand nombre le résultat des travaux de recherche menés par ses étudiants gradués et dans l'esprit des règles qui régissent le dépôt et la diffusion des mémoires et thèses produits dans cette Institution, **l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** est fière de rendre accessible une version complète et gratuite de cette œuvre.

Motivated by a desire to make the results of its graduate students' research accessible to all, and in accordance with the rules governing the acceptance and diffusion of dissertations and theses in this Institution, the **Université du Québec à Chicoutimi (UQAC)** is proud to make a complete version of this work available at no cost to the reader.

L'auteur conserve néanmoins la propriété du droit d'auteur qui protège ce mémoire ou cette thèse. Ni le mémoire ou la thèse ni des extraits substantiels de ceux-ci ne peuvent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

The author retains ownership of the copyright of this dissertation or thesis. Neither the dissertation or thesis, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

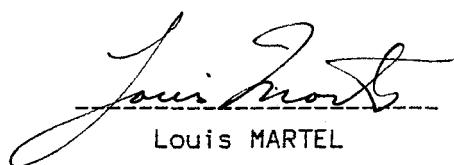
RÉSUMÉ

L'analyse des principaux HPA, provenant de sédiments de surface et de carottes prélevés dans le fjord du Saguenay, a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire. L'analyse qualitative de ces échantillons démontre que les HPA retrouvés sont principalement d'origine pyrolytique. Un HPA d'origine naturelle, le perylène, est néanmoins présent dans tous les échantillons.

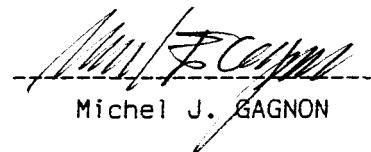
La distribution des HPA dans l'axe amont-aval du fjord indique que la principale source d'émission se situe en amont du fjord. L'étude comparative de leurs concentrations indique que les sédiments de surface du fjord peuvent être considérés comme étant fortement contaminés.

L'analyse des variations temporelles démontre que les émissions de HPA ont augmenté de façon très importante vers les années 1930. On constate cependant une diminution des concentrations au cours des dix dernières années dans l'ensemble du fjord, à l'exception de la Baie des Ha! Ha!. D'ailleurs, la comparaison des variations temporelles des concentrations entre une station située dans la Baie des Ha! Ha! et une autre située dans l'axe du fjord, face à l'embouchure de la baie, indique que la rivière Saguenay constitue une voie importante d'introduction des HPA dans le fjord. Le calcul du flux des HPA dans les sédiments du fjord du Saguenay corrobore les résultats obtenus à partir des variations temporelles des concentrations. Il permet également de constater qu'une grande proportion des HPA émis à l'intérieur du bassin hydrographique du Saguenay ne se retrouve pas dans les sédiments du fjord.

A partir du comportement spatio-temporel des HPA dans les sédiments du fjord, il est démontré que la principale source d'émission de ces composés dans la région du Saguenay-Lac St-Jean est constituée par les deux alumineries situées en amont du fjord du Saguenay.



Louis MARTEL



Michel J. GAGNON

REMERCIEMENTS

J'offre mes plus sincères remerciements à Michel J. Gagnon dont les précieux conseils et le support logistique m'ont permis de mener à bien cette recherche, ainsi que pour le support financier désintéressé dont il a fait preuve tout au long de mes études de deuxième cycle. Les commentaires et les conseils de Michel J. Gagnon, Robert Massé, André Leclerc et Jean-Luc Simard furent des plus utiles dans la préparation de ce mémoire.

Je tiens également à remercier Robert Massé et Line Tremblay de L'INRS-Santé à Montréal, pour leur collaboration lors de l'élaboration du protocole de purification des extraits. Je leur suis également reconnaissant de m'avoir fourni la possibilité d'utiliser leur système de chromatographie gazeuse capillaire couplée à la spectrométrie de masse et de m'avoir dirigé dans l'interprétation des spectres de masses. Un remerciement spécial est également adressé à André Leclerc, de l'université du Québec à Chicoutimi, pour m'avoir fourni les détails de l'analyse du carbone organique et de la datation des carottes de sédiments du fjord du Saguenay.

Plusieurs personnes m'ont aidé lors du prélèvement des échantillons et lors de la réalisation des activités de laboratoire en contribuant à certains travaux et/ou en me prodigant de précieux conseils. Je remercie donc sincèrement Alain Marcoux, Suzanne Harvey, Jacqueline Ferland, Line Tremblay, Gaston Charest ainsi que Jean-Luc Simard.

Au cours de ces études de deuxième cycle, j'ai eu la chance de bénéficier de soutiens financiers du fond FCAC (concours B-1 1983-84 et B-1 1984-85) et du fond PAIR-UQAC (1982-83 et 1983-84). Ce travail de recherche fut rendu possible en grande partie grâce à une subvention du Conseil de Recherche en Sciences Naturelles et en Génie du Canada (CRSNG A-2629).

TABLE DES MATIÈRES

	page
RÉSUMÉ.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iii
TABLE DES MATIÈRES.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	v
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
CHAPITRE I : INTRODUCTION.....	1
1.1 Source des HPA.....	2
1.2 Site de l'étude.....	5
CHAPITRE II : MATERIELS ET MÉTHODES.....	11
2.1 Echantillonnage.....	12
2.2 Extraction et purification.....	17
2.3 Techniques analytiques.....	20
CHAPITRE III : RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	30
3.1 Analyse qualitative.....	31
3.2 Variations spatiales.....	33
3.3 Variations temporelles.....	48
3.4 Flux des HPA.....	67
3.5 Sources des HPA.....	72
CHAPITRE IV : CONCLUSION.....	78
BIBLIOGRAPHIE.....	81

LISTE DES FIGURES

	page
Figure 1 : Le fjord du Saguenay et ses principaux tributaires.....	6
Figure 2 : Profil longitudinal du fjord du Saguenay.....	7
Figure 3 : Localisation des stations d'échantillonnage des sédiments de surface.....	13
Figure 4 : Localisation des stations d'échantillonnage des carottes de sédiments.....	15
Figure 5 : Schéma du protocole d'extraction et de purification des échantillons.....	18
Figure 6 : Chromatogramme d'un blanc du protocole d'extraction et de purification.....	21
Figure 7 : Chromatogramme de l'analyse confirmationnelle effectuée en CG-Cap-SM.....	32
Figure 8 : Chromatogrammes typiques obtenus à partir d'extraits des sédiments du fjord du Saguenay.....	34
Figure 9 : Variation spatiale de la concentration totale des HPA dans l'axe amont-aval du fjord du Saguenay.....	35
Figure 10: Variation spatiale de la concentration des différents HPA dans l'axe amont-aval du fjord du Saguenay.....	38
Figure 11: Coefficients de corrélation de chaque HPA en fonction de la concentration totale pour les stations de la figure 9.....	39
Figure 12: Variation de la concentration totale des HPA dans les couches de sédiment.....	43
Figure 13: Variations temporelles des concentrations totales de HPA pour les stations G, F, E et D.....	49
Figure 14: Variations temporelles des concentrations totales de HPA pour les stations C, B, A et H.....	50
Figure 15: Comparaison des variations de la concentration totale des HPA à la station H (Baie des Ha! Ha!) selon Leclerc (1984) et selon l'utilisation d'un taux de sédimentation 1,5 fois plus élevé.....	54

Figure 16: Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station A.....	56
Figure 17: Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station B.....	57
Figure 18: Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station C.....	58
Figure 19: Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station D.....	59
Figure 20: Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station E.....	60
Figure 21: Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station F.....	61
Figure 22: Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station G.....	62
Figure 23: Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station H.....	63
Figure 24: Comparaison de quatre chromatogrammes provenant de milieux différents.....	73

LISTE DES TABLEAUX

	page
Tableau I : Localisation des stations d'échantillonnage des sédiments de surface.....	14
Tableau II : Localisation des stations d'échantillonnage des carottes de sédiments.....	16
Tableau III: Conditions d'analyse en chromatographie gazeuse capillaire.....	22
Tableau IV: Hydrocarbures polycycliques aromatiques analysés dans les sédiments du fjord du Saguenay.....	24
Tableau V : Conditions d'analyse en chromatographie gazeuse capillaire-spectrométrie de masse.....	25
Tableau VI: Facteurs de réponse et coefficients de variation.....	27
Tableau VII: Limites de détection et erreurs expérimentales.....	29
Tableau VIII: Variation spatiale des HPA dans les sédiments de la Baie des Ha! Ha!.....	42
Tableau IX: Analyse comparative des concentrations totales de benzo[a]pyrène et des HPA dans différentes régions du globe.....	46
Tableau X : Flux total du benzo[a]pyrène et des HPA aux stations de carottage accompagné du flux du benzo[a]pyrène dans la région nord-est des Etats-Unis.....	68
Tableau XI: Flux total du benzo[a]pyrène et des HPA pour chacune des trois sections du fjord et pour son ensemble.....	71

CHAPITRE I

INTRODUCTION

1.1 SOURCE DES HPA :

L'avènement de l'ère industrielle a fait apparaître de nouveaux problèmes environnementaux reliés à l'introduction massive de substances toxiques dans le milieu naturel. Les hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA) sont parmi ces substances. L'activité toxicologique de plusieurs de ces composés a été démontrée dans de nombreux modèles animal aussi bien in vivo que in vitro (Arcos and Argus, 1974; Jerina et al., 1977; Zedeck, 1980).

Les HPA sont des molécules organiques contenant au moins deux cycles benzéniques possédant deux atomes de carbone communs. Quoique leur arrangement électronique leur confère une grande stabilité, ils sont néanmoins susceptibles aux réactions d'oxidation photo-chimique (McGinnes and Snoeyink, 1974; Zepp and Schlotzhauer, 1979). Ils possèdent une solubilité très limitée dans le milieu aqueux et, de façon générale, celle-ci est inversement proportionnelle au nombre de cycles aromatiques (Mackay and Shiu, 1977; May, 1980). Plusieurs HPA sont toxiques. Ils peuvent être mutagènes, cancérogènes, co-cancérogènes ou tératogènes (Arcos and Argus, 1974; Jerina et al., 1977; Schmelz et al., 1978; Cavalieri et al., 1978; Zedeck, 1980).

Les HPA proviennent de différentes sources. Les sources naturelles comprennent notamment les feux de forêts (McMahon and Tsoukalas, 1978), la diagénèse (Brown et al., 1972; Wakeham et al., 1980) et les infiltrations de pétrole (Jewell et al., 1972). La biosynthèse a égale-

ment été suggérée (Hites and Biemann, 1975), mais elle n'a pu être démontrée de façon formelle (Hase and Hites, 1976). Outre les déversements de pétrole, la principale source anthropogénique est la combustion incomplète de produits organiques (Schmeltz and Hoffmann, 1976) comme le bois (Youngblood and Blumer, 1975) et les combustibles fossiles (Grimmer and Böhnke, 1975; Hase and Hites, 1976; Lee et al., 1977; Laflamme and Hites, 1978; Hites et al., 1980; Gschwend and Hites, 1981; Tan and Heit, 1981). Incidemment, la majorité des HPA retrouvés dans l'environnement semble provenir d'activités anthropogéniques (Laflamme and Hites, 1978; Windsor and Hites, 1979; Shinohara et al., 1980).

Lorsqu'ils sont générés par combustion, les HPA semblent s'associer rapidement à des particules (Natusch and Tomkins, 1978). S'ils sont émis dans l'atmosphère, ils peuvent être transportés sur des distances plus ou moins grandes avant de retomber sur le sol par déposition sèche ou humide (Lunde and Björseth, 1977). Le ruissellement des eaux de surface peut alors les entraîner vers les masses d'eau où ils sont susceptibles de sédimentter. Windsor et Hites (1979) ont expliqué la présence de HPA dans des sédiments de régions éloignées des centres urbains et industriels par ce mode de transport des particules. Les sédiments semblent constituer un milieu où les HPA peuvent s'accumuler (Readman et al., 1982). En plus des HPA associés aux particules, Connell (1982) a démontré que lorsque le pétrole est déversé dans le milieu aquatique, la majorité des HPA qu'il contient est rapidement incorporée dans les sédiments. Ce milieu est donc propice pour leur analyse, notamment pour

évaluer la contamination d'un écosystème aquatique particulier par les HPA.

Suite à leur étude, Laflamme et Hites (1978) concluent que la présence des HPA dans les sédiments est ubiquitaire. Quantitativement, leur abondance est reliée à la proximité de centres urbains. Windsor et Hites (1979) ont mis en évidence que la concentration des HPA dans les sédiments de surface de la baie de Massachusetts diminue selon une fonction semi-logarithmique en s'éloignant de la ville de Boston (USA). Ceci suggère que l'activité anthropogénique constitue la principale source d'émission de HPA dans cette région.

Plusieurs auteurs ont tenté de déterminer les sources des HPA retrouvés dans les sédiments. La température de formation paraît être le facteur prédominant pour le taux de substitution des HPA par des groupements alkyles (Badger et al., 1964; Blumer, 1975). A très basse température, comme lors de la formation du pétrole, les HPA alkylés prédominent. Plus la température de la source augmente, plus la concentration relative des HPA alkylés diminue, jusqu'à obtenir, à très haute température (environ 2000 °C), presqu'exclusivement des HPA non-substitués (Lee and Hites, 1976). Par contre, la distribution des séries d'homologues alkyles dans les sédiments semble être influencée par plusieurs facteurs tels que les différences de solubilité en milieu aqueux, de bioaccumulation et de vaporisation (Laflamme and Hites, 1978). Une autre approche consiste à déterminer les variations historiques d'entrée des HPA dans les sédiments (Hites et al., 1977; Laflamme and Hites, 1978). Il

est alors possible de relier l'apparition d'une source, ou l'accroissement de ces émissions, à l'augmentation de la concentration des HPA dans la colonne de sédiments. Tel qu'il fut démontré par Hites (1981), l'analyse spatio-temporelle des variations de la concentration des HPA dans les sédiments permet de mettre en évidence les principales sources d'émission.

1.2 SITE DE L'ÉTUDE :

Le présent travail a pour cadre géographique le fjord du Saguenay (Québec). Cet affluent du fleuve Saint-Laurent est alimenté par le lac Saint-Jean, via la rivière Saguenay, par le lac Kénogami, et par une vingtaine d'autres affluents de moindre importance (Drainville, 1968) (figure 1). D'une longueur approximative de 100 km, il se situe entre $69^{\circ} 43'$ et $70^{\circ} 56'$ de longitude ouest et $48^{\circ} 07'$ et $48^{\circ} 27'$ de latitude nord. Son débit annuel moyen est de 1300 mètres cube à la seconde (D'Anglejan, 1970). Sa profondeur maximale atteint 276 mètres dans son bassin supérieur (figure 2) (Drainville, 1968).

Le bassin hydrographique du Saguenay couvre un très grand territoire. Il se situe entre 70° et 75° de longitude ouest et 48° et 53° de latitude nord, englobant un territoire de plus de $80\ 000\ km^2$ (Dufour, 1981). Les travaux de Pocklington et Leonard (1979) ont démontré que la majeure partie de la matière organique retrouvée dans les sédiments du fjord est d'origine terrestre. De plus, elle semble être principalement

Figure 1 : Le fjord du Saguenay et ses principaux tributaires
(Drainville, 1968).

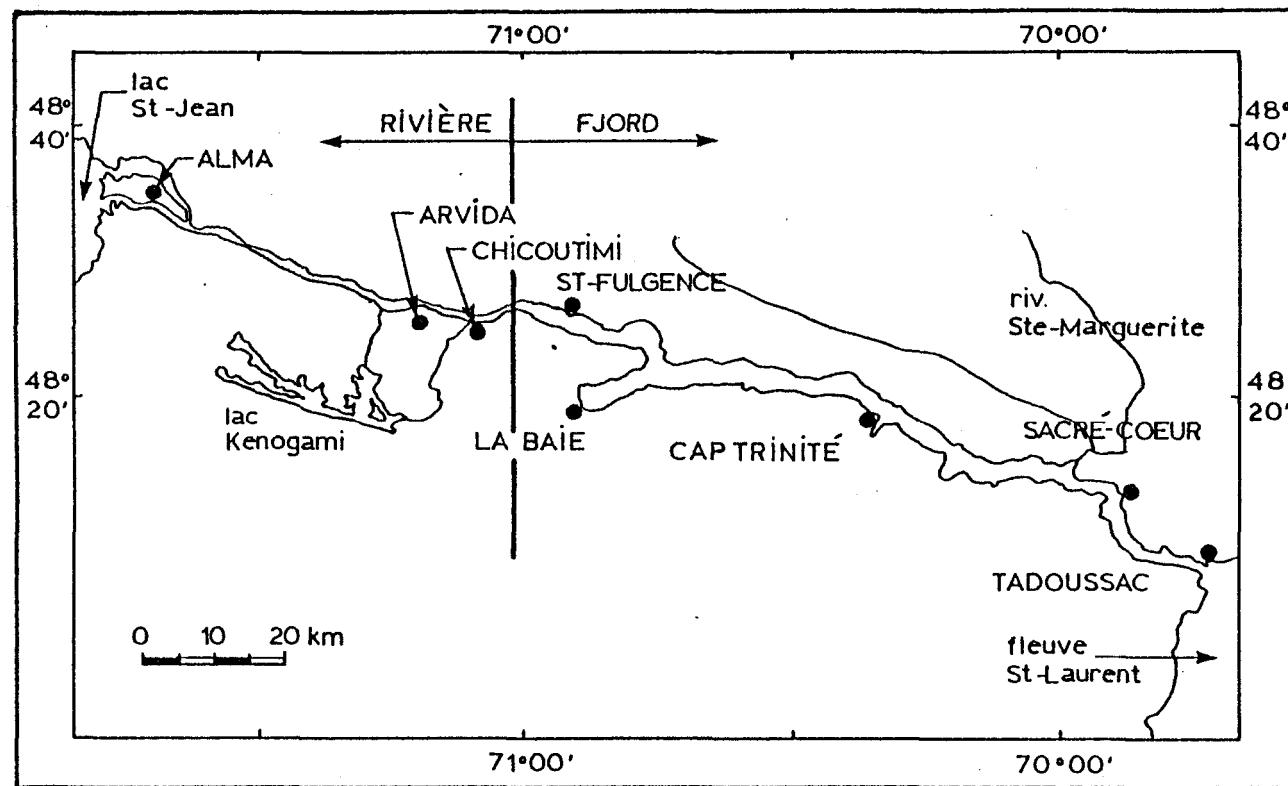
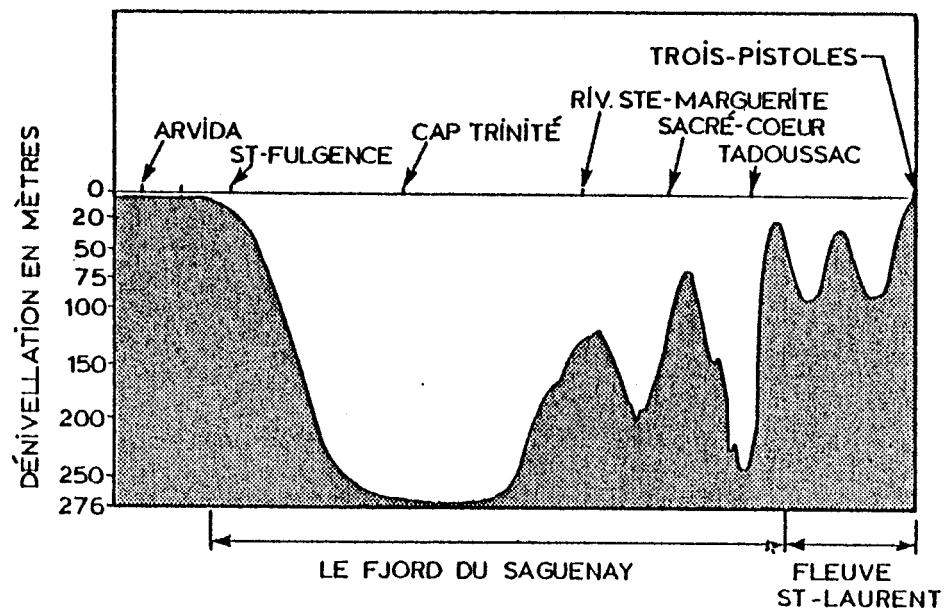


Figure 2 : Profil longitudinal du fjord du Saguenay
(Drainville, 1968).



composée de débris ligneux. En effet, son bassin de drainage traverse d'immenses forêts, de nombreuses terres agricoles et plusieurs zones urbaines. De plus, on retrouve six papeteries qui font ou ont pratiqué le flottage de bois et qui déversent leurs eaux usées à l'intérieur du bassin de drainage.

Le territoire délimité par ce bassin de drainage semble donc suffisamment grand pour lui permettre de recueillir une partie importante des particules aériennes qui s'y déposent, et possiblement les transporter vers le fjord où elles sont susceptibles de sédimentier. Les taux de sédimentation ont été calculés en plusieurs endroits du fjord. Smith et Walton (1980), utilisant des mesures du plomb-210, obtiennent un taux approximatif de 7 cm par année près de l'embouchure de la rivière Saguenay. Ce taux diminue de façon importante en aval et atteint 0.1 cm par année dans la section profonde du fjord. Barbeau et al., (1981) obtiennent le même patron de sédimentation en étudiant l'activité du césium-137. Ce comportement semble être causé par une diminution de la vitesse du courant lors de l'entrée des eaux de la rivière Saguenay dans le fjord, ainsi que par le gradient de salinité qui est associé à cette interface (Drainville, 1968). Ces mécanismes favoriseraient la flocculation de la matière organique (Sholkovitz, 1976) et la sédimentation à la tête du fjord.

La région du Saguenay-Lac Saint-Jean est fortement industrialisée. On y retrouve, en plus des papeteries, des alumineries, des fonderies et quelques autres types d'industries. La présence d'alumineries

peut avoir une incidence directe sur la contamination de cette région par les HPA. Plusieurs travaux ont démontré que les alumineries émettent dans l'atmosphère de grandes quantités de HPA (Palmork et al., 1973; Björseth and Lunde, 1977; Björseth et al., 1978a et 1978b; Björseth and Eklund, 1979; Björseth et al., 1981; Cretney et al., 1982; Larsson and Sahlberg, 1982; Alfheim et al., 1984). Le développement industriel et résidentiel de cette région s'est fait dans l'axe géographique du Saguenay. De plus, les vents dominants suivent également cet axe. Compte tenu des caractéristiques géographiques et industrielles énumérées ci-haut, les sédiments du fjord du Saguenay constituent un milieu privilégié pour l'évaluation de la pollution par les HPA dans cette région.

Des études du Ministère de l'Environnement du Québec (Primeau et Goulet, 1983) ont démontré que les teneurs en HPA des sédiments de la Baie des Ha! Ha!, dans le fjord du Saguenay, peuvent être considérées comme élevées. D'un autre côté, des études sur la contamination de Mytilus edulis L. par les HPA totaux (Cossa et al., 1983) et par le benzo[a]pyrène (Picard-Bérubé et al., 1983) furent entreprises dans le fjord du Saguenay. La très forte contamination observée fut attribuée à l'introduction des HPA atmosphériques dans le milieu aquatique du fjord. Ces auteurs ont également émis l'hypothèse que la principale source de ces contaminants serait les alumineries situées en amont du fjord.

Dans ce travail, les variations spatiales et temporelles des HPA dans les sédiments du fjord du Saguenay sont étudiées. Ces analyses ont pour but d'évaluer le comportement des HPA dans l'environnement du fjord,

de mesurer leur accumulation d'un point de vue historique, et d'estimer leur flux dans les sédiments. A partir de ces résultats, la ou les sources majeures de HPA dans la région du Saguenay-Lac Saint-Jean seront envisagées.

CHAPITRE II
MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1 ÉCHANTILLONNAGE :

Les stations d'échantillonnage sont situées le long du fjord du Saguenay, de l'amont (Saint-Fulgence) jusqu'à la partie aval du grand bassin (amont de la rivière Sainte-Marguerite). La section la plus en aval du fjord (de la rivière Sainte-Marguerite à Tadoussac) est composée de sédiments grossiers (sable, gravier) qui rendent très difficile l'échantillonnage. Les échantillons furent recueillis lors de deux croisières océanographiques sur le Saguenay. Au mois d'août 1983, lors de l'expédition du Navimare I, 19 stations furent échantillonnées à l'aide d'une benne à sédiments de 0,2 mètre carré de surface (figure 3 et tableau I). Les premiers deux ou trois cm de chaque échantillon furent recueillis. Par contre, lorsqu'une zonation horizontale était observée, chaque zone était échantillonnée. Au moment de leur prélèvement, les sédiments furent placés dans des récipients de verre préalablement rincés aux solvants (méthanol, cyclohexane) et conservés à l'obscurité à une température de -15 °C jusqu'à leur analyse chimique.

En avril 1982, lors du passage du CSS Dawson dans les eaux du Saguenay, huit stations furent échantillonnées à l'aide d'un carotteur à gravité (Benthos Ltd) muni de tubes de chlorure de polyvinyle de 7 cm de diamètre (figure 4 et tableau II). Immédiatement après leur prélèvement, les carottes furent congelées en position verticale puis conservées à -15 °C jusqu'à leur découpage en couches de 2 cm d'épaisseur. Chacune de ces couches fut ensuite conservée de la même manière que les sédiments de surface.

Figure 3 : Localisation des stations d'échantillonnage des sédiments de surface.

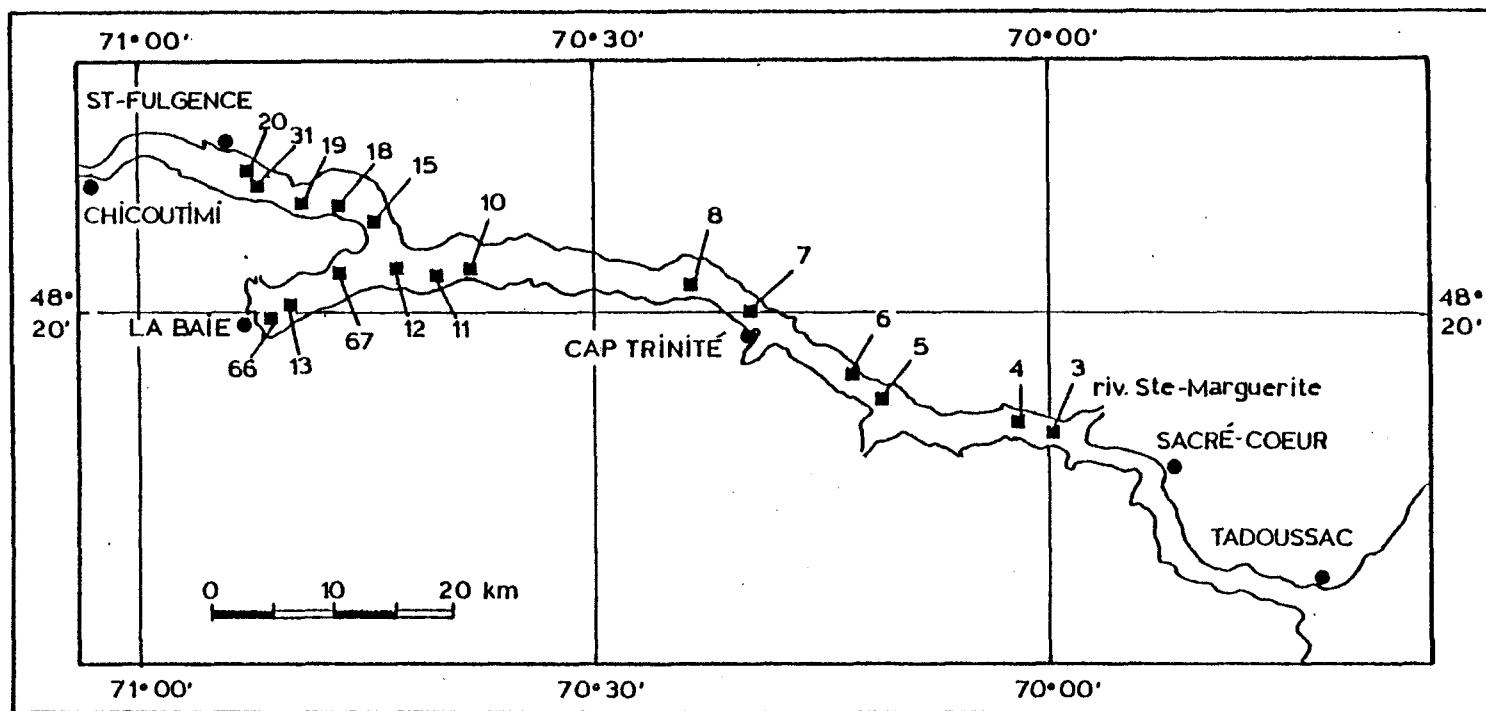


TABLEAU I
LOCALISATION DES STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE
DES SÉDIMENTS DE SURFACE

STATION	LONGITUDE	LATITUDE	PROFONDEUR (mètres)
3	70-00-00	48-15-00	95
4	70-02-49	48-15-24	184
5	70-11-24	48-16-30	257
6	70-13-00	48-17-14	265
7	70-19-54	48-20-06	265
8	70-23-36	48-21-30	266
10	70-39-42	48-21-54	251
11	70-42-00	48-21-48	231
12	70-43-36	48-21-54	219
13	70-50-52	48-20-21	114
66	70-51-55	48-20-16	44
67	70-46-24	48-21-53	162
15	70-45-33	48-24-50	135
18	70-46-38	48-24-24	84
19	70-48-48	48-24-42	94
31	70-50-13	48-24-57	83
20	70-51-24	48-25-12	50

Figure 4 : Localisation des stations d'échantillonnage des carottes de sédiments.

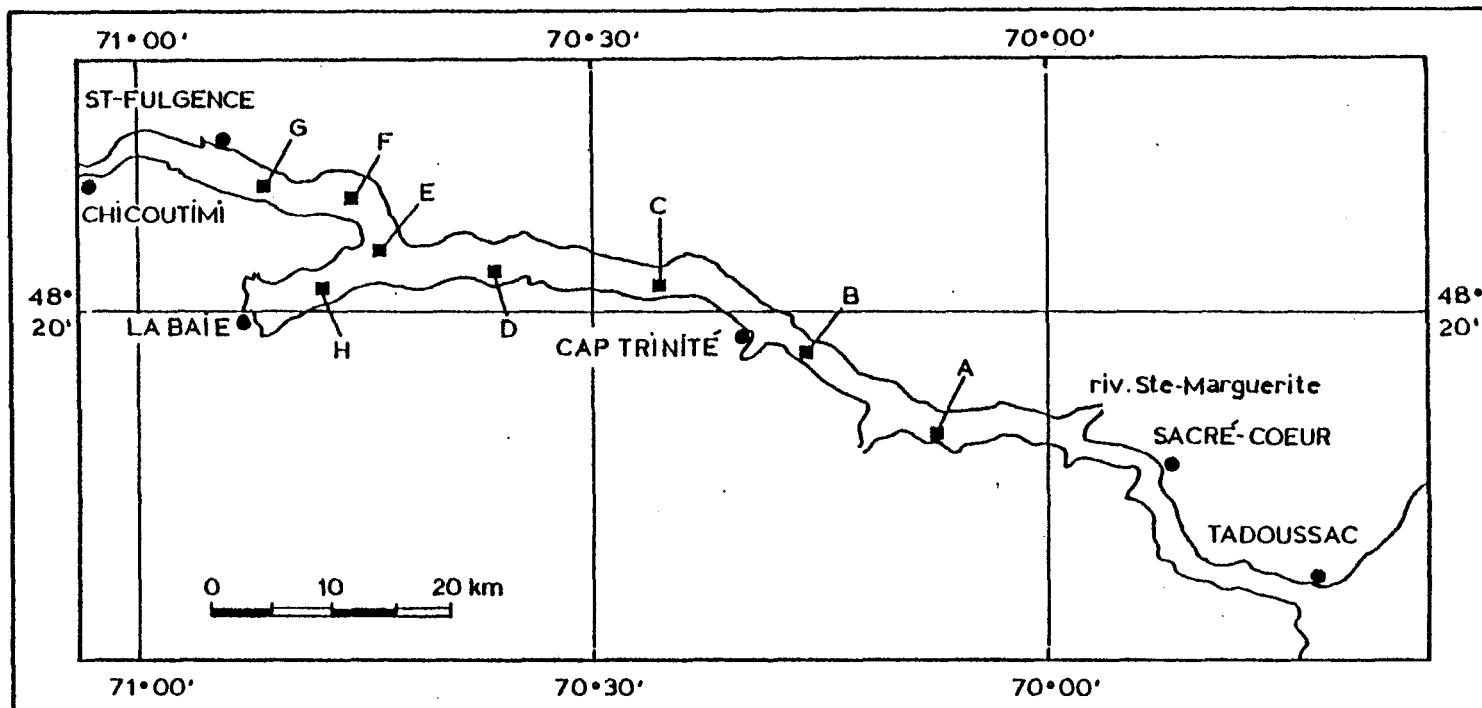


TABLEAU II
LOCALISATION DES STATIONS D'ÉCHANTILLONNAGE
DES CAROTTES DE SÉDIMENTS

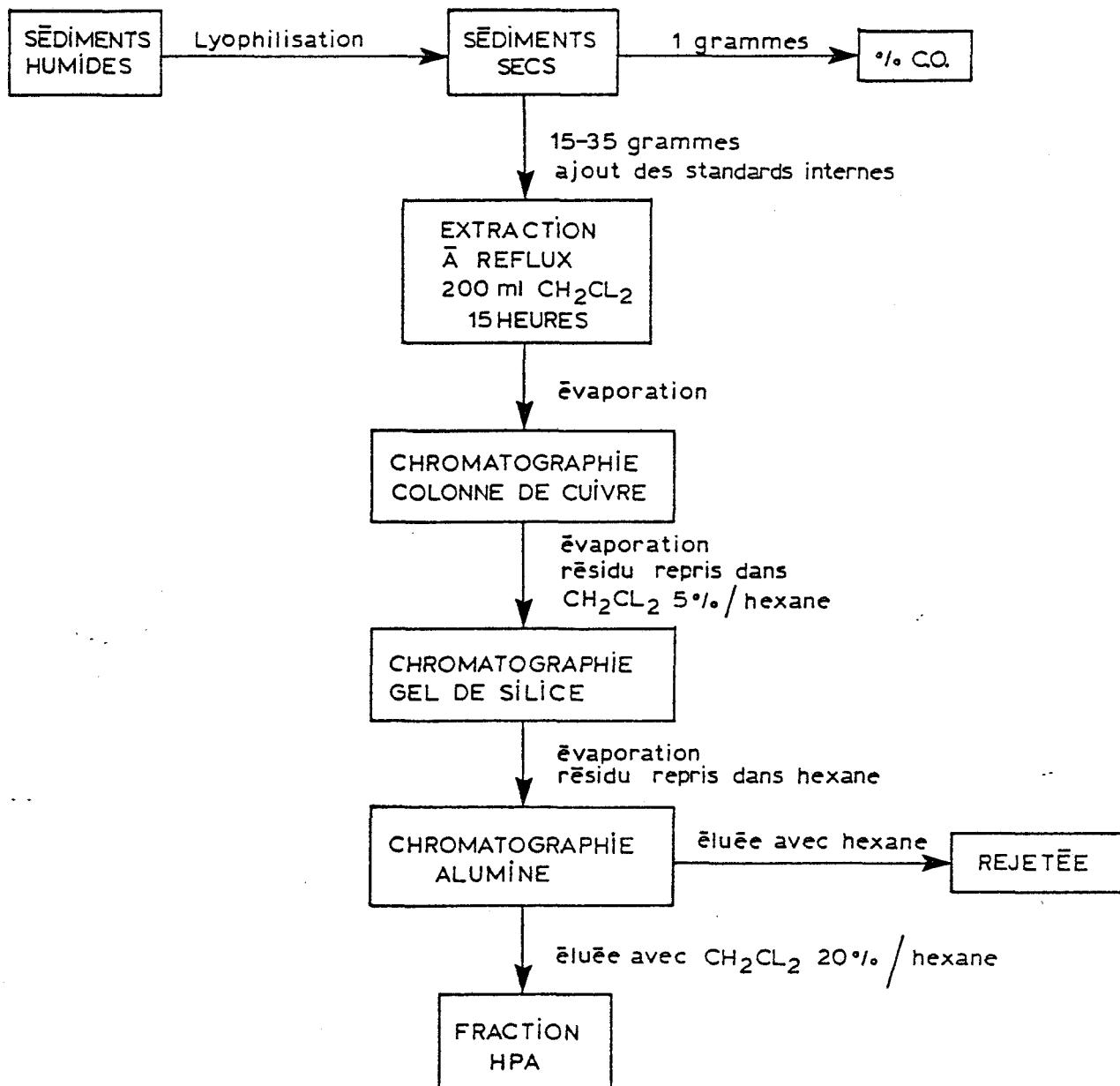
STATION	LONGITUDE	LATITUDE	PROFONDEUR (mètres)
A	70-07-25	48-15-14	220
B	70-16-24	48-18-30	260
C	70-24-21	48-21-18	256
D	70-36-24	48-22-00	240
E	70-43-48	48-22-42	170
F	70-46-30	48-25-36	105
G	70-50-13	48-24-57	82
H	70-48-18	48-21-06	140

Chaque carotte a été datée approximativement par Leclerc (1984) en utilisant les taux de sédimentation publiés par Smith et Walton (1980) et par Barbeau et al., (1981). Les courbes de calibration chronologique en fonction de la profondeur ont été calculées en utilisant les taux de sédimentation obtenus aux stations les plus près de nos sites d'échantillonnage et, lorsqu'elles étaient trop éloignées, en les extrapolant. Ce modèle de datation implique deux approximations: le taux de sédimentation reste constant, et le régime de compaction est à l'équilibre. L'approximation paraît valable puisque la datation permet de situer des anomalies de sédimentation rapportées par Smith et Walton (1980) dans les couches des carottes où les sédiments sont plus grossiers (Leclerc, 1984).

2.2 EXTRACTION ET PURIFICATION :

Un résumé du protocole d'analyse chimique des échantillons est présenté à la figure 5. Après avoir été placés à la température ambiante (20 °C) le temps nécessaire à la décongélation, les sédiments sont séchés par lyophilisation (lyophilisateur Virtis, modèle 10-140BA). Un aliquot (1,0 g) est utilisé pour la détermination du pourcentage de carbone organique par la méthode de titration de Walkley-Black (Walkley, 1947) modifiée par Loring et Rantala (1977). Un second aliquot (15 à 35 g), après un ajout quantitatif de deux standards internes (B,B'-binaphthyle et M-tétraphényle, ICN Pharmaceuticals Inc.), est utilisé pour l'analyse des HPA. Les solvants employés (Caledon Laboratories Ltd) sont de qualité "distillé en verre" et utilisés sans autres purifications. Les sédiments

Figure 5 : Schéma du protocole d'extraction et de purification des échantillons.



sont extraits avec 200 ml de dichlorométhane chauffé à reflux pendant 15 heures dans un appareil Soxhlet. L'extrait est ensuite amené à un volume d'environ 5 ml au moyen d'un évaporateur rotatif sous pression réduite (Büchi), et concentré dans 0,5 ml avec un évaporateur à jet d'azote (Pierce Chemical Co.).

Subséquemment, l'extrait est débarrassé du soufre élémentaire par un passage sur colonne de cuivre (Blumer, 1957) (cuivre granuleux, C.P. (20-30 mesh), J.T. Baker Chemical Co.; colonne 12 cm par 1 cm D.I.). Un grand nombre de produits organiques autres que les HPA étant également solubles dans le dichlorométhane, il est nécessaire de purifier l'extrait préalablement à l'isolation des différents HPA (Hertz et al., 1978). Pour ce faire, les extraits des sédiments de surface ainsi que des carottes C, E, G et H furent repris dans une solution de dichlorométhane:hexane (5% V/V) et chromatographiés sur une colonne de gel de silice (60-200 mesh, "Baker Analyzed" Reagent) de 15 cm par 0,5 cm D.I. et élués avec 6,5 ml de dichlorométhane:hexane (5% V/V). L'examen en chromatographie gazeuse capillaire-spectrométrie de masse de ces fractions a révélé la présence d'un grand nombre de produits interférants (Robert Massé, communication personnelle). Pour remédier à cela, les fractions furent chromatographiées à nouveau sur gel de silice en employant cette fois une colonne de 15 cm par 1 cm D.I. et éluées avec 12 ml du même mélange de solvants. Les autres échantillons (carottes A, B, D et F) furent chromatographiés uniquement sur la colonne de gel de silice de 15 cm par 1 cm D.I..

Les extraits sont alors évaporés sous un jet d'azote et repris dans 0,5 ml d'hexane. Afin d'améliorer la purification, ils furent chromatographiés sur une colonne d'alumine (oxyde d'aluminium neutre, activité Brockman grade I, "Baker Analyzed" Reagent, activé à 150 °C, désactivé avec 5% H₂O; colonne 15 cm par 0,5 cm D.I.). Une première fraction, éluée avec 10 ml d'hexane et contenant principalement des hydrocarbures aliphatiques et des phtalates, est rejetée. Une deuxième fraction, éluée avec 6,5 ml d'un mélange de dichlorométhane: hexane (20% V/V) et contenant les HPA, est recueillie. L'efficacité de purification des HPA de ce protocole a été vérifiée au moyen de la technique de chromatographie gazeuse capillaire - spectrométrie de masse (Massé et coll., publication en préparation).

Afin de vérifier si le protocole utilisé peut être une source de contamination des extraits, un blanc de la méthode était régulièrement effectué parallèlement aux échantillons. Aucune contamination significative n'a été détectée (figure 6).

2.3 TECHNIQUES ANALYTIQUES :

Chaque fraction HPA a été analysée qualitativement et quantitativement par chromatographie en phase gazeuse capillaire (CG-Cap). Un chromatographe Hewlett-Packard 5730A équipé d'un contrôle de colonne capillaire HP no. 187408 et d'un détecteur à flamme ionisante fut employé. Les conditions chromatographiques sont décrites au tableau III.

Figure 6 : Chromatogramme d'un blanc du protocole d'extraction et de purification auquel deux standards internes furent ajoutés.

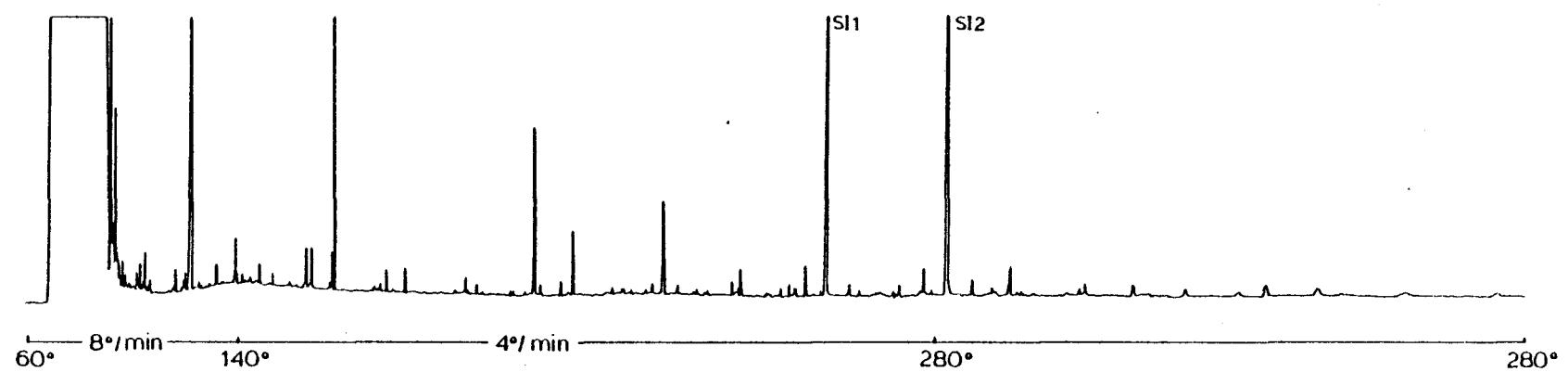


TABLEAU III
CONDITIONS D'ANALYSE EN CHROMATOGRAPHIE
GAZEUSE CAPILLAIRE

CHROMATOGRAPHE	HEWLETT-PACKARD
DÉTECTEUR	FID
COLONNE	DB-5, 30 mètres
TEMP. INJECTEUR	300 °C
TEMP. DÉTECTEUR	300 °C
PROG. TEMPÉRATURE	60 °C (0 min.) 8 °C/min. 140 °C (0 min.) 4 °C/min. 280 °C (20 min.)
VOLUME D'INJECTION	0,5-1,0 µL
GAZ PORTEUR	HÉLIUM
DÉBIT	1ml/min.
ATTÉNUATION	4

L'enregistrement des chromatogrammes a été réalisé au moyen d'un intégrateur électronique HP 3390A. Toutes les analyses ont été effectuées sur une colonne capillaire DB-5 de 30 mètres (J. and W. Scientific inc., 0,25 mm D.I., épaisseur du film liquide 0,25 m, 101000 plateaux théoriques obtenus avec le tridécane). Avant leur injection en CG-Cap, les extraits furent dérivés en les reprenant dans une solution de BSTFA-TMCS dans l'acétonitrile (20% V/V). Dépendamment de la quantité de HPA présents, les extraits étaient concentrés lors de cette étape de façon à obtenir la meilleure résolution possible en CG-Cap.

Treize HPA (dont deux sont en fait des paires de HPA) furent analysés de cette façon (tableau IV). Ceux-ci ont été choisis car ils représentent un fort pourcentage des HPA particulaires produits industriellement (Björseth et al., 1978a et 1978b; Alfheim et al., 1984) et, de façon générale, produits anthropogéniquement (Larsson and Sahlberg, 1982). De plus, certains sont toxiques. Par contre, le perylène est considéré comme ayant une origine naturelle (Orr and Grady, 1967; Brown et al., 1972). Les pics chromatographiques ont été identifiés en comparant leur temps de rétention relatif aux standards internes à ceux de standards certifiés (Chem Service Inc., USA). L'injection répétée d'un mélange de substances de référence a démontré que ces temps de rétention relatifs ne varient pas d'une injection à l'autre. Une analyse confirmationnelle en CG-Cap couplée à la spectrométrie de masse (CG-Cap-SM) a démontrée la validité des identifications (pour les conditions de CG-Cap-SM voir le tableau V).

TABLEAU IV
HYDROCARBURES POLYCYCLIQUES AROMATIQUES ANALYSÉS
DANS LES SÉDIMENTS DU FJORD DU SAGUENAY.

NO. ^a	NOM	P.M. (g/mole)
1	FLUORANTHÈNE	202
2	PYRÈNE	202
3	BENZO[a]ANTHRACÈNE	228
4	CHRYSÈNE+TRIPHÉNYLÈNE	228
5	BENZO[b]FLUORANTHÈNE	252
6	BENZO[j]FLUORANTHÈNE+	
	BENZO[k]FLUORANTHÈNE	252
7	BENZO[e]PYRÈNE	252
8	BENZO[a]PYRÈNE	252
9	PÉRYLÈNE	252
10	INDÉNO[1,2,3-cd]PYRÈNE	276
11	DIBENZO[ah]ANTHRACÈNE	279
12	BENZO[ghi]PÉRYLÈNE	276
13	DIBENZO[ae]PYRÈNE	278
SI1	B,B'-BINAPHTHYLE (standard)	254
SI2	M-TÉTRAPHÉNYLE (standard)	306
A	BENZO[b]NAPHTO(2,1-d)FURANE	218
B	BENZO[b]NAPHTO(2,3-d)FURANE	218
C	BENZOFLUORÈNES	216
D	MÉTHYL PYRÈNES	216
E	BENZONAPHTOTHIOPHÈNES	234
F	MÉTHYL BENZOANTHRACÈNES OU MÉTHYL BENZOPHÉNANTHRÈNES	242
G	PHÉNYLANTHRACÈNES	254
H	MÉTHYL BENZOACÉANTHRYLÈNES	266

^a : LES HPA IDENTIFIÉS PAR UNE LETTRE FURENT ANALYSÉS
UNIQUEMENT EN CG-Cap-SM.

TABLEAU V
CONDITIONS D'ANALYSE EN CHROMATOGRAPHIE
GAZEUSE CAPILLAIRE COUPLÉE A LA SPECTRO-
MÉTRIE DE MASSE

CHROMATOGRAPHIE	PERKIN-ELMER
	SIGMA 3
SPECTROMETRE DE MASSE	KRATOS MS-25
VOLT. D'IONISATION	70 eV
TEMP. SOURCE	250 °C
TEMP. INJECTEUR	280 °C
VITESSE SCAN	1 DECADE/SEC.
PROG. TEMPÉRATURE	60 °C (0 min.) 10 °C/min. 140 °C (0 min.) 3 °C/min. 315 °C (15 min.)
VOLUME D'INJECTION	1 μ L
GAZ PORTEUR	HELIUM
DÉBIT	1ml/min.
COLONNE	DB-5, 30 mètres

Les HPA identifiées ont été quantifiées en comparant l'aire sous les pics chromatographiques avec l'aire des pics des standards internes. Le chrysène fut employé pour quantifier le couple chrysène + triphénylène et le benzo[k]fluoranthène pour quantifier le couple benzo[j+k]fluoranthène. Les facteurs de réponse des 13 standards d'HPA ont été calculés après avoir fortifié, avec des quantités connues de ces HPA, des sédiments pré-extrai ts. Ces sédiments ont ensuite été soumis au protocole usuel d'extraction et de purification. Pour chacune des deux variantes du protocole de purification (2 chromatographies sur gel de silice et une chromatographie sur gel de silice) l'expérience fut faite en duplicata. Pour chaque répétition, une moyenne sur 15 injections en CG-Cap fut calculée. Les valeurs finales des facteurs de réponse ont été obtenues en faisant la moyenne de celles calculées pour les deux répétitions. Ces valeurs finales des facteurs de réponse ainsi que leur coefficients de variation sont présentés au tableau VI. On constate que dans le cas où deux chromatographies sur gel de silice ont été effectuées, les coefficients de variation obtenus avec le M-tétraphényle comme standard interne sont inférieurs à ceux du B,B'-binaphthyle. Le phénomène inverse est obtenu lors de l'emploi d'une seule chromatographie sur gel de silice. Donc, pour les échantillons de surface et pour les carottes C, E, G et H, le M-tétraphényle a été utilisé pour quantifier les pics identifiés. Pour les carottes A, B, D et F, le B,B'-binaphthyle a été utilisé.

Les caractéristiques du protocole de concentration des extraits et de la technique de quantification par standards internes impliquent que la limite de détection est variable d'un échantillon à l'autre ainsi

TABLEAU VI
FACTEURS DE RÉPONSE ET COEFFICIENTS DE VARIATION

NOM ^a	PROTOCOLE 1 ^b		PROTOCOLE 2 ^c	
	FACT.RÉP.	VAR.(%)	FACT.RÉP.	VAR.(%)
FLUORANTHÈNE	1,15 0,87	10,5 9,0	1,19 0,87	7,8 13,6
PYRÈNE	1,40 1,05	11,1 9,4	1,58 1,14	7,6 13,0
BENZO[a]ANTHRACÈNE	1,28 0,96	6,0 4,3	1,39 1,05	4,0 18,6
CHRYSÈNE+TRIPHÉNYLÈNE	1,04 0,78	6,4 2,7	1,66 1,23	4,1 13,0
BENZO[b]FLUORANTHÈNE	1,43 1,07	5,9 4,3	1,30 0,95	3,7 9,1
BENZO[j+k]FLUORANTHÈNE	1,06 0,79	5,6 3,4	1,13 0,82	3,2 9,0
BENZO[e]PYRÈNE	1,22 0,92	7,4 4,7	1,32 0,96	3,4 7,9
BENZO[a]PYRÈNE	1,34 1,01	6,4 3,7	1,33 0,97	3,4 8,4
PÉRYLÈNE	1,36 1,03	7,1 4,3	1,40 1,02	3,6 7,3
INDÉNO[123-cd]PYRÈNE	3,07 2,30	7,4 3,9	2,37 1,72	6,9 7,2
DIBENZO[ah]ANTHRACÈNE	3,14 2,36	7,0 6,8	2,09 1,54	10,5 11,8
BENZO[ghi]PÉRYLÈNE	1,99 1,50	6,7 2,8	1,53 1,11	7,6 8,1
DIBENZO[ae]PYRÈNE	4,12 3,11	21,6 20,1	1,33 0,97	14,7 17,3

a : pour chaque HPA, la première valeur est calculée avec le B,B'-BINAPHTHYLE et la deuxième avec le M-TÉTRAPHENYLE.

b : protocole utilisant 2 chromatographies sur gel de silice.

c : protocole utilisant une chromatographie sur gel de silice.

que selon la nature du HPA étudié. Plus spécifiquement, elle est fonction de la masse de sédiment disponible pour l'extraction, de la présence de produits contaminants (ce qui limite la possibilité de concentrer les extraits), de la valeur du facteur de réponse et de la quantité de standard interne ajouté à l'échantillon. On peut néanmoins calculer une limite de détection approximative en utilisant la valeur de standard interne ajoutée aux échantillons, un poids de 30 g de sédiments, et un volume final de l'extrait avant l'injection en CG-Cap de 0,2 ml. Ces valeurs sont présentées au tableau VII. L'erreur expérimentale sur la quantification a été calculée en fonction de l'ensemble du protocole expérimental. Ces valeurs sont également incluses dans le tableau VII.

TABLEAU VII
LIMITES DE DÉTECTION ET ERREURS EXPÉRIMENTALES

NOM	LIMITE DE DÉTECTION	ERREUR
	CALCULÉE ^a (ppb)	EXPÉRIMENTALE (%)
FLUORANTHÈNE	18	13
PYRÈNE	24	13
BENZO[a]ANTHRACÈNE	21	8
CHRYSÈNE+TRIPHÉNYLÈNE	25	8
BENZO[b]FLUORANTHÈNE	20	8
BENZO[j]FLUORANTHÈNE+		
BENZO[k]FLUORANTHÈNE	17	7
BENZO[e]PYRÈNE	20	9
BENZO[a]PYRÈNE	20	8
PÉRYLÈNE	21	8
INDÉNO[1,2,3-cd]PYRÈNE	35	11
DIBENZO[ah]ANTHRACÈNE	31	14
BENZO[ghi]PÉRYLÈNE	23	11
DIBENZO[ae]PYRÈNE	20	24

^a : les caractéristiques du protocole de concentration des extraits impliquent que ces valeurs peuvent varier légèrement d'un échantillon à l'autre.

CHAPITRE III

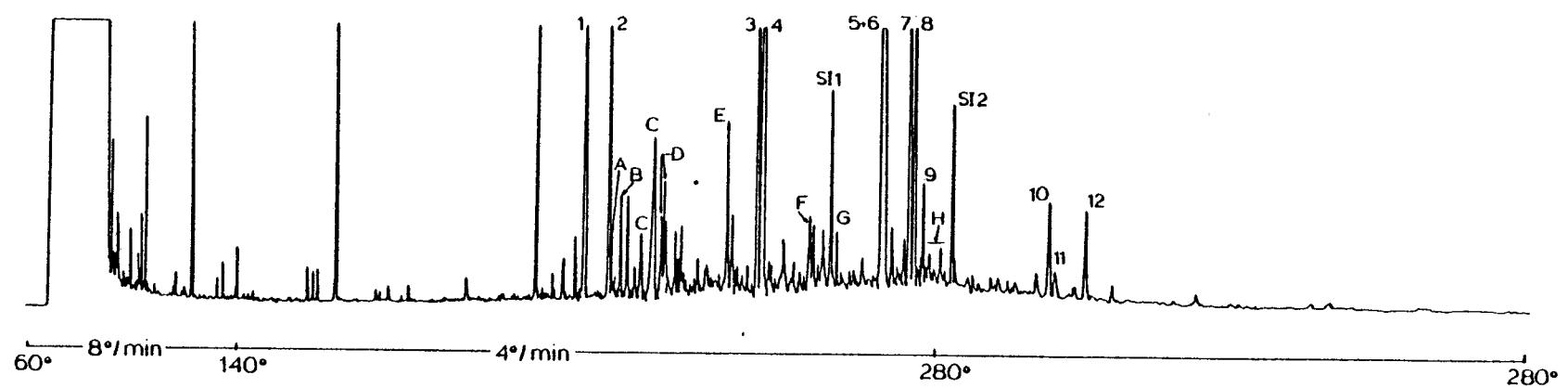
RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 ANALYSE QUALITATIVE :

Les différents isomères de HPA ne présentent pas tous le même degré de toxicité. Le benzo[a]pyrène est considéré comme un cancérogène beaucoup plus actif que le benzo[e]pyrène. Il s'avère donc important de quantifier séparément ces isomères afin d'évaluer le caractère toxicologique des échantillons. La technique analytique utilisée permet d'obtenir une bonne résolution de différents isomères. En utilisant la CG-Cap, les groupes suivants ont pu être séparés à la ligne de base: le benzo[a]anthracène et le couple chrysène et triphénylène; le benzo[e]pyrène et le benzo[a]pyrène; l'indeno[1,2,3-cd]pyrène et le dibenzo[ah]anthracène. Par contre, le benzo[b]fluoranthène n'est que partiellement séparé du couple benzo[j]fluoranthène et benzo[k]fluoranthène. Leur quantification individuelle a pu être effectuée en utilisant les valeurs d'aire sous les pics chromatographiques calculées par l'intégration électronique. Dans ce cas, les aires des deux pics sont évaluées en les séparant au moyen d'une verticale placée entre le point vallée et la ligne de base.

L'exactitude des identifications chromatographiques a été vérifiée en CG-Cap-SM. Cette technique a permis de confirmer l'analyse qualitative effectuée en CG-Cap. Par contre, le dibenzo[ae]pyrène n'a pu être identifié. Ceci peut être attribué à la présence d'un volume mort important au niveau de l'interface chromatographe-spectromètre de masse qui diminue la sensibilité de cette technique pour les composés de haut poids moléculaire. Les résultats de l'analyse confirmationnelle sont présentés à la figure 7. En plus de corroborer les identifications faites par

Figure 7 : Chromatogramme de l'analyse confirmationnelle effectuée en CG-Cap-SM. Les identifications des pics chromatographiques correspondent à celles du tableau 4.



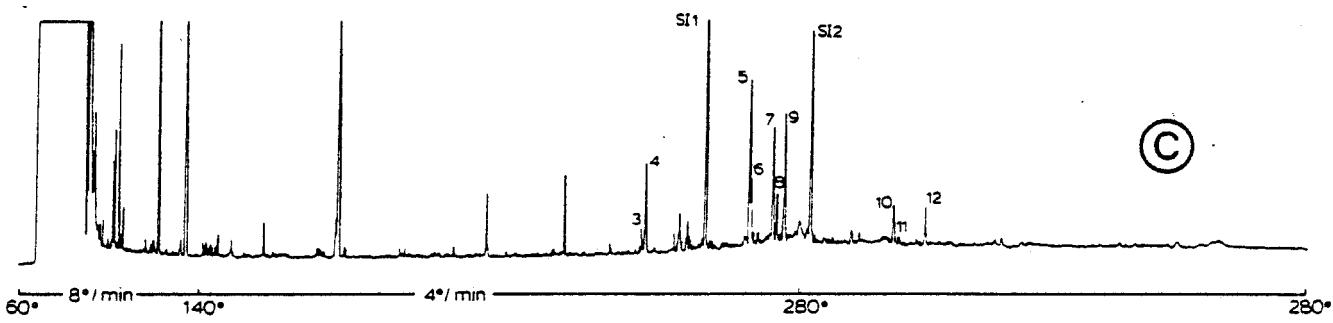
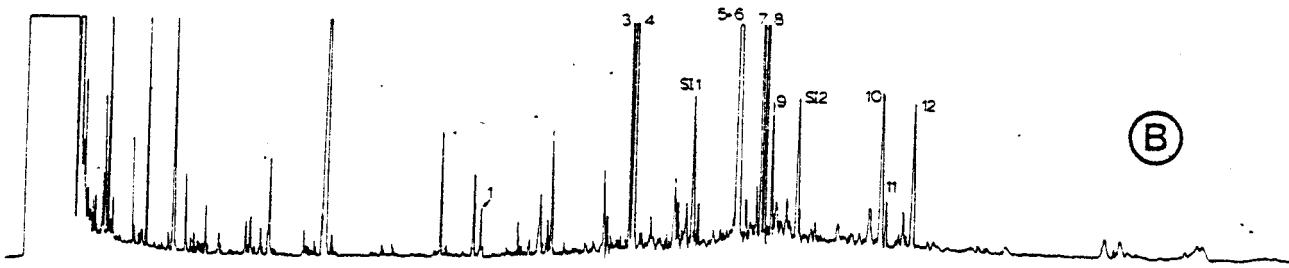
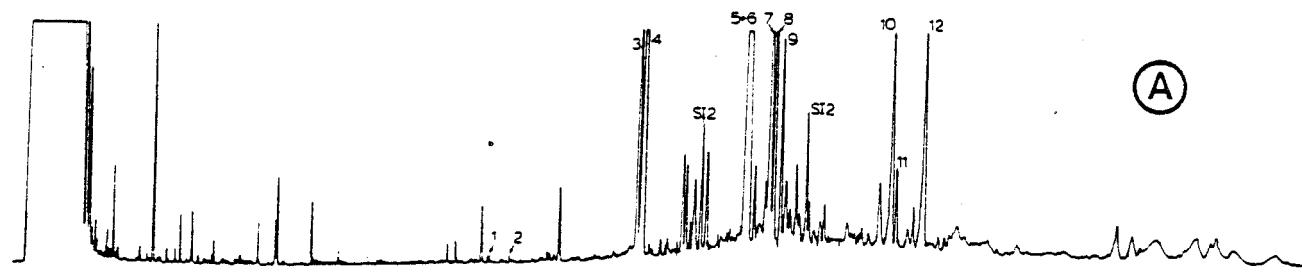
CG-Cap, cette analyse a permis d'identifier certains autres HPA présents dans l'échantillon. L'importance relative des HPA alkylés est très faible par rapport à celle des non-alkylés. Ce type de distribution semble être représentatif d'une source pyrolytique à haute température (Lee and Hites, 1976).

Trois chromatogrammes typiques sont présentés à la figure 8. Ils ont été obtenus à partir des extraits des stations 31, 10 et 4, qui se situent respectivement à 17,6 km, 32,0 km et 78,6 km de la ville de Chicoutimi. Tous les profils de distribution obtenus sont semblables à celui du chromatogramme de la figure 7. Même si les homologues alkylés n'ont pas été analysés directement, la comparaison des profils chromatographiques permet de constater qu'ils sont relativement peu importants comparativement aux HPA non-substitués. L'hypothèse d'une source pyrolytique à haute température semble donc être généralisée pour l'ensemble des HPA détectés dans les sédiments du fjord du Saguenay.

3.2 VARIATIONS SPATIALES :

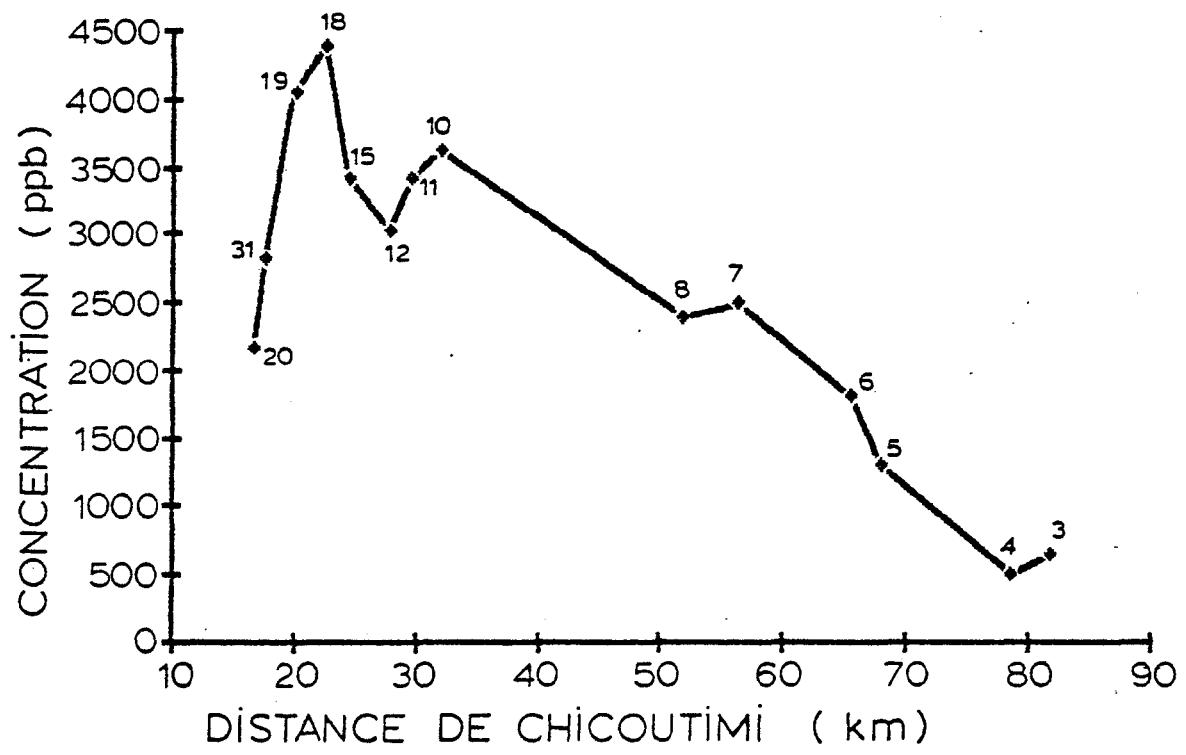
La variation spatiale de la concentration totale des HPA dans les sédiments du fjord, de Chicoutimi à la rivière Sainte-Marguerite, est présentée à la figure 9. Le comportement observé ici est différent de celui rapporté par Windsor et Hites (1979) qui ont obtenu une diminution logarithmique en fonction de la distance du point de source d'émission dans les sédiments de la Baie de Massachusetts (E.U.). Dans le cas du

Figure 8 : Chromatogrammes typiques obtenus à partir d'extraits des sédiments du fjord du Saguenay. A, station 31; B, station 10; C, station 4. Les identifications des pics chromatographiques correspondent à celles du tableau 4.



60° 8°/min 140° 4°/min 280° 280°

Figure 9 : Variation spatiale de la concentration totale des HPA dans l'axe amont-aval du fjord du Saguenay. Les numéros sur la courbe identifient les stations d'échantillonnage.



Saguenay, la distribution n'est pas aussi simple. Dans la première partie du fjord (stations 20 à 18), la concentration augmente rapidement en s'éloignant de Chicoutimi. Cette augmentation peut être attribuable à l'introduction, au début du fjord, de grosses particules exemptes de HPA (érosion des sols, déchets domestiques, débris ligneux) qui constituent un facteur de dilution pour les HPA particulaires. La diminution de la vitesse du courant et l'apparition d'un gradient de salinité sont responsables de la sédimentation rapide des grosses particules. Il n'y a d'ailleurs aucune corrélation significative ($\alpha=0,01$) entre les concentrations de HPA et le pourcentage de matière organique dans les sédiments de surface. Ceci vaut pour la section comprise entre les stations 20 à 18 ($r=0,7125$) et pour le fjord en entier ($r=0,0568$). La source de la matière organique semble donc être distincte de celle des HPA. Plus en aval, le taux de sédimentation de la matière organique, diminuant très rapidement, entraîne donc une augmentation relative de la concentration des HPA. Entre les stations 18 et 10, le même phénomène se produit. Cette fois, il semble être causé par l'introduction de matière organique transportée par les eaux de la Baie des Ha! Ha!. Lorsque l'influence des principaux affluents du fjord ne se fait plus sentir, à une distance d'environ 30 km de Chicoutimi, la concentration des HPA diminue de façon constante en fonction de l'éloignement des centres urbains ($r= -0,9830$). Donc, en tenant compte de la variation spatiale de la concentration des HPA dans les sédiments du fjord du Saguenay en fonction de son comportement sédimentologique, la principale source de HPA semble se situer en amont du fjord.

L'étude de la variation spatiale des HPA individuels a été réalisée. La figure 10 est une représentation tridimensionnelle de cette variation. Les HPA de faible poids moléculaire (fluoranthène et pyrène) et de haut poids moléculaire (dibenzo[ae]pyrène) ont des distributions différentes des autres HPA. Dans le premier cas, leur poids moléculaire relativement peu élevé les rend plus sensibles à la volatilisation dans le milieu aquatique (Southworth, 1979) et aux pertes par évaporation lors du protocole d'extraction et de purification des extraits. Pour le dibenzo[ae]pyrène, c'est au contraire son haut poids moléculaire qui favorise les pertes par adsorption irréversible lors de ce même protocole. Le comportement des autres HPA suit la variation de la concentration totale, à l'exception du pérylène. La corrélation entre la concentration de chaque HPA et la concentration totale a été calculée (figure 11). Outre les trois HPA mentionnés précédemment, seul le pérylène a un coefficient de corrélation qui n'est pas significatif ($\alpha = 0,01$). Il a cependant le même poids moléculaire que les benzofluoranthènes et les benzopyrènes, dont les coefficients de corrélation sont tous supérieurs à 0,97. Une origine différente des autres HPA expliquerait ce comportement du pérylène. Si la source est différente, la distribution du pérylène ne sera pas nécessairement régie par les mêmes facteurs environnementaux qui sont effectifs pour les HPA originant d'une autre source. Ainsi les variations spatiales de sa concentration pourront être différentes. La concentration du pérylène semble être beaucoup plus stable que celle des autres HPA (figure 10). Son émission ne semble pas se faire de façon ponctuelle au début du fjord. Elle semble plutôt être répartie le long de ce dernier. Plusieurs auteurs considèrent que le pérylène est formé par diagénèse

Figure 10 : La variation spatiale de la concentration de chaque HPA dans l'axe amont-aval du fjord du Saguenay.

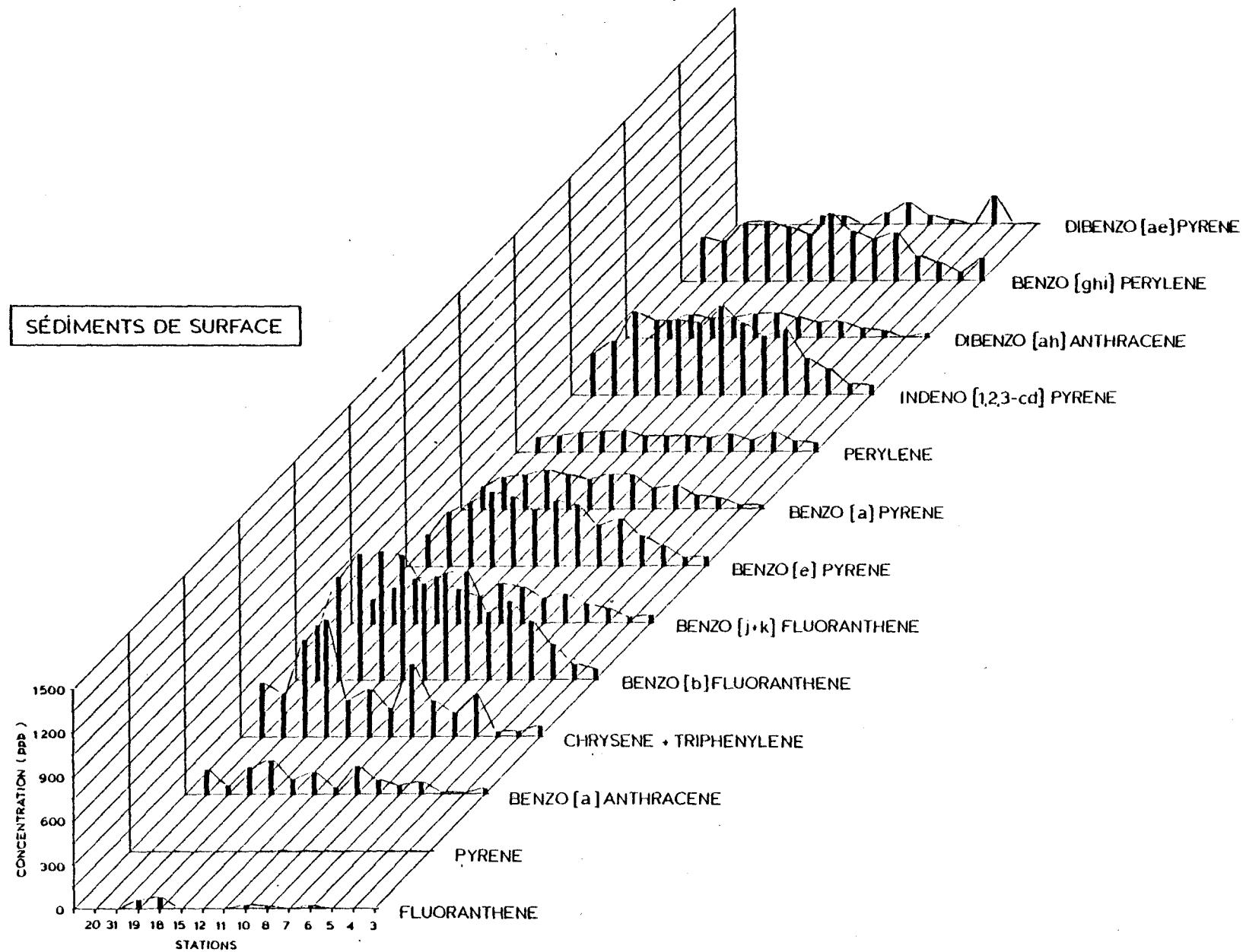
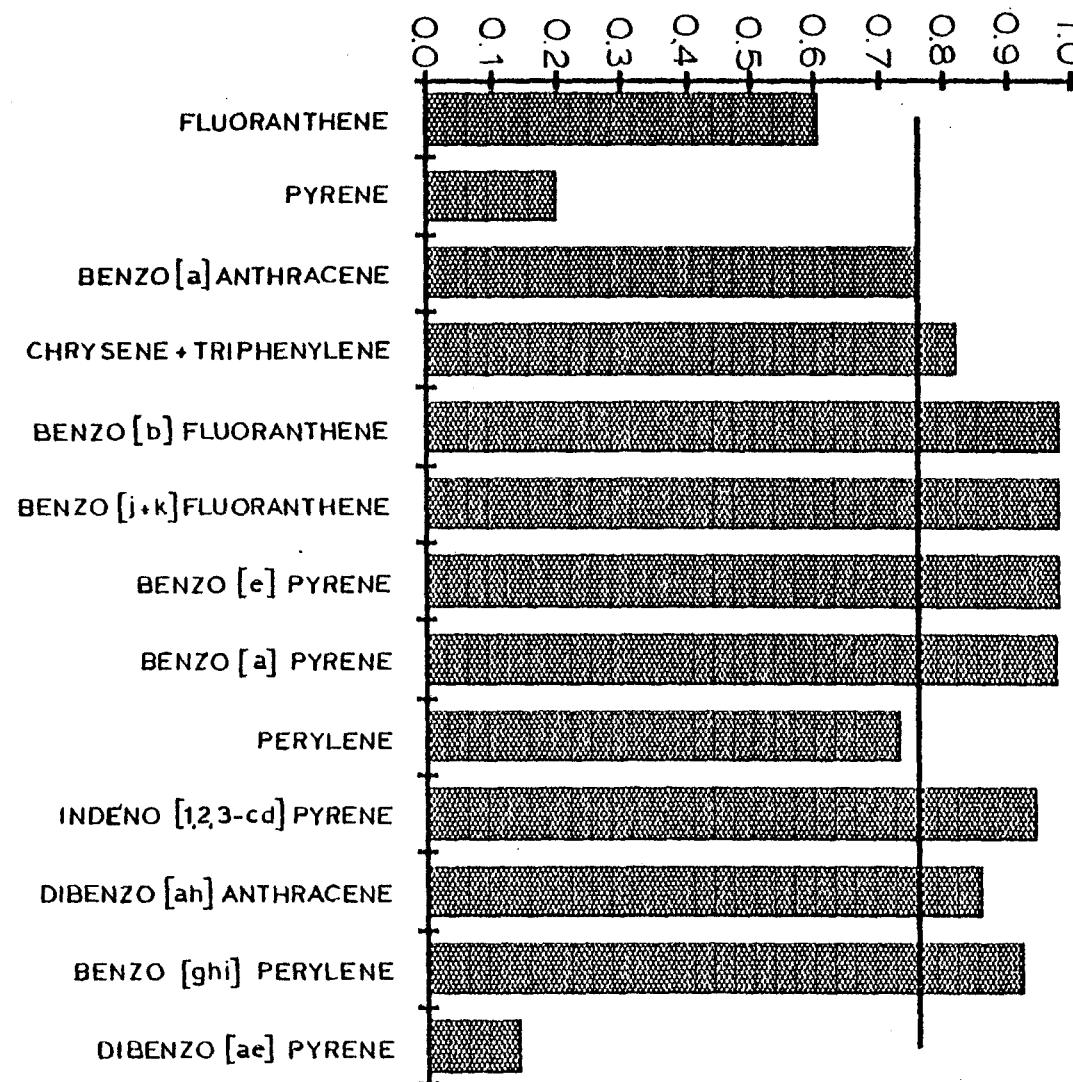


Figure 11 : Coefficients de corrélation de chaque HPA en fonction de la concentration totale, pour les stations de la figure 9. La ligne horizontale représente le niveau de signification du coefficient de corrélation (0,7603) pour un $\alpha = 0,01$ ($n=14$).

COEFFICIENT DE CORRÉLATION



(Orr and Grady, 1967; Brown et al., 1972; Wakeham et al., 1979; Brassell et al., 1980; Gschwend et al., 1983). Il serait formé in situ dans les sédiments à partir de précurseurs terrestres ou aquatiques, ou bien formé naturellement dans un autre milieu puis transporté jusqu'aux sédiments. Nos résultats tendent à confirmer l'hypothèse d'une origine naturelle du perylène. On ne peut cependant pas argumenter sur le mécanisme de formation mis en cause. Le cas du perylène sera traité dans la section portant sur les variations temporelles des concentrations de HPA (pages 63 à 65).

Le benzo[b]fluoranthène est retrouvé majoritairement aux différentes stations. Il atteint une concentration maximale de près de 900 ppb à la station 18. La variation de la concentration des différents HPA étant semblable, il semble être pertinent d'avancer que l'analyse d'un seul de ces composés permettrait de déterminer le taux de contamination des sédiments par les HPA. Dunn (1980) obtient une corrélation positive significative entre les concentrations de benzo[a]pyrène et celles de huit autres HPA. Il conclu que le benzo[a]pyrène peut être utilisé comme indicateur du degré de contamination des sédiments par les HPA. Exception faite du fluoranthène, du pyrène, du perylène et du dibenzo[ae]pyrène dont les comportements diffèrent de celui des autres HPA, les résultats démontrent que les neuf autres HPA analysés peuvent servir comme indicateur du degré de contamination du fjord. Leur variation de concentration est corrélée significativement avec celle des HPA totaux. L'utilisation de l'un ou l'autre de ces composés comme indicateur serait valable. Les coefficients de corrélation les plus élevés appartiennent aux

benzofluoranthènes et aux benzopyrènes. Le choix d'un de ces composés est donc justifié. Du à son activité toxicologique, l'utilisation du benzo[a]pyrène comme indicateur semble être le choix le plus judicieux.

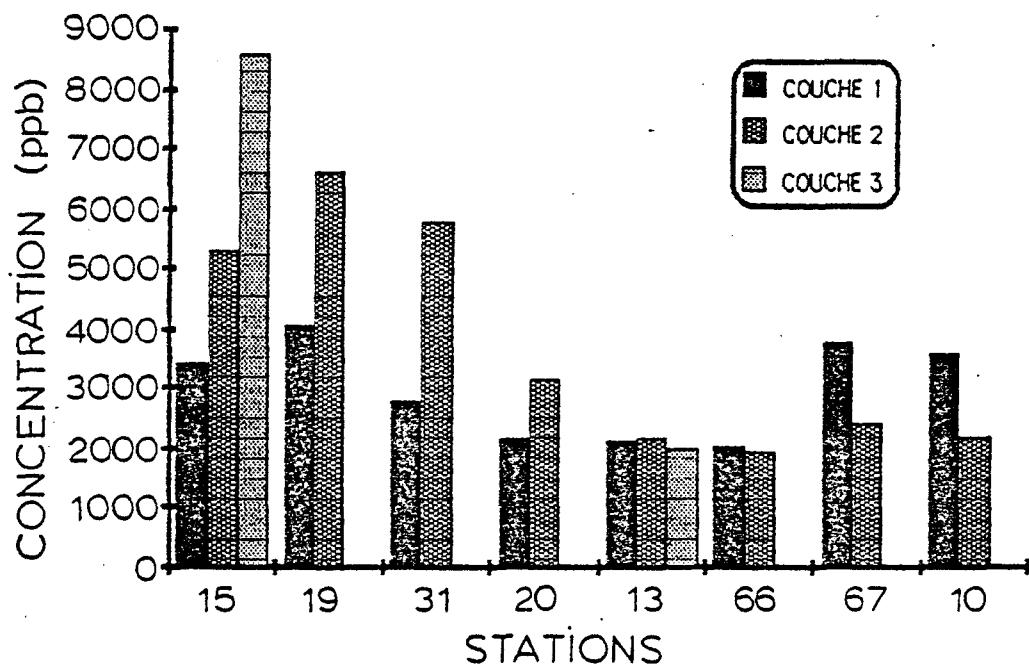
La distribution des HPA dans les échantillons de la Baie des Ha! Ha! est semblable à celle que l'on retrouve ailleurs dans le fjord. La concentration totale des HPA augmente en s'éloignant de Ville de la Baie (tableau VIII). Les hautes teneurs en carbone organique retrouvées aux stations 66 et 13 peuvent indiquer une dilution des HPA dans les sédiments par la matière organique non contaminée, ce qui expliquerait leur comportement dans ce système. Les activités de production de papier à Ville de la Baie constituent sans aucun doute la principale source de cette matière organique. Les concentrations publiées par Primeau et Goulet (1983) pour trois stations situées à proximité de nos sites d'échantillonnage (stations 5, 28 et 29 dans Primeau et Goulet, 1983) semblent confirmer nos résultats. La variation des concentrations dans l'axe amont-aval qu'ils ont obtenue est du même type et du même ordre de grandeur que la nôtre, c'est-à-dire moins de 1200 ppb en amont, suivie d'une augmentation (2700 ppb) un peu plus en aval, pour finalement atteindre 5200 ppb à la sortie de la baie.

Comme il a déjà été mentionné, certains échantillons présentaient visuellement une zonation horizontale des sédiments. Ces zones furent analysées séparément et les résultats sont présentés à la figure 12. Les stations 15, 19, 31 et 20 se situent en amont de la Baie des Ha! Ha!. Pour ces quatre stations, la concentration totale des HPA augmente

TABLEAU VIII
VARIATION SPATIALE DES HPA DANS LES SÉDIMENTS
DE LA BAIE DES HA! HA!

STATIONS	DISTANCE DE VILLE	%CARBONE	CONCENTRATION
	DE LA BAIE (Km)	ORGANIQUE	TOTALE DES HPA (ppb)
66	1,5	4,26	2046
13	2,5	3,90	2140
67	8,0	2,01	3783

Figure 12 : Variation de la concentration totale des HPA dans les couches de sédiment. Les stations 15, 19, 31 et 20 se situent en amont de la Baie des Ha! Ha!, les stations 13 et 66 à l'intérieur de la baie, la station 67 à son embouchure et la station 10 en aval de la baie.



en fonction de la profondeur dans la colonne de sédiment. Les stations 13 et 66 sont situées à l'intérieur de la Baie des Ha! Ha! et ne présentent que très peu de variation entre les couches. Les deux dernières stations, 67 et 10, se retrouvent respectivement à la sortie de la Baie des Ha! Ha! et dans le fjord, en aval de l'entrée de la baie. Leurs variations de concentration sont semblables. Elles sont cependant à l'inverse de celles des stations situées en amont de la baie. Ces résultats suggèrent qu'en amont de la baie, les entrées de HPA dans les sédiments diminuent, mais qu'en aval elles augmentent. Dans la baie elles semblent être stables. Cependant, pour analyser ces résultats, il faut tenir compte des taux de sédimentation aux différentes stations. Ainsi, pour les stations en amont de la baie, les couches de sédiments ne représentent qu'une période de quelques années puisque le taux de sédimentation y est très élevé. Par contre, pour les stations 67 et 10, le taux de sédimentation est relativement faible. Donc, ces couches représentent une déposition sédimentaire couvrant des périodes de plusieurs années. A partir de ces renseignements, il semble que la contamination par les HPA dans le fjord du Saguenay soit en régression. Ce processus n'est pas apparent aux stations où la sédimentation est faible, car la technique d'échantillonnage ne permet pas de discerner les dernières années. La diminution est donc masquée par la présence, dans la première couche, de sédiments antérieurs à ce qui semble être une diminution des entrées de HPA dans les sédiments.

Plusieurs auteurs ont déjà publié des valeurs de concentration de HPA dans des sédiments de surface provenant de différentes régions.

Laflamme et Hites (1978) ont démontré le caractère ubiquitaire de ces composés dans les sédiments aquatiques. Des concentrations de HPA totaux et de benzo[a]pyrène détectées dans différentes régions, ainsi que celles de notre étude, sont présentées au tableau IX. Ce tableau est présenté afin de comparer les taux de contamination des sédiments de surface du fjord du Saguenay à ceux d'autres sites. Il ne tient pas compte des taux d'introduction des HPA dans le milieu. A partir des valeurs retrouvées, il semble que les niveaux de contamination observés dans les sédiments du fjord du Saguenay, principalement pour les stations en amont, se situent bien au-dessus de ceux de régions considérées comme relativement peu polluées, telles que dans une plaine abyssale (55 ppb) et en Alaska (46 ppb) (Laflamme and Hites, 1978). Quelques endroits très pollués (Saudafjord près de l'aciérie, rivière Charles, baie de Buzzards) dépassent nettement les taux du fjord du Saguenay. En utilisant la valeur de concentration totale de 55 ppb, donnée par Laflamme et Hites (1978) pour une plaine abyssale, comme une valeur typique d'une région non touchée par les activités anthropogéniques, on obtient des concentrations de 9 à 80 fois plus élevées pour le fjord du Saguenay. Sa contamination par les HPA peut donc être considérée comme étant relativement élevée.

En comparant les valeurs de concentration totale publiées par Bjørseth et al., (1979) pour un fjord Norvégien à celles du fjord du Saguenay, on constate une différence importante du taux de contamination en fonction de la distance de la source. Dans le premier cas, la concentration totale diminue de 98 % en passant de 1,8 km de la source d'émission à 4,1 km. Tel que mentionné auparavant, la concentration

TABLEAU IX
ANALYSE COMPARATIVE DES CONCENTRATIONS TOTALES (ppb poids sec)
DE BENZO[a]PYRENE ET DES HPA DANS DIFFÉRENTES RÉGIONS DU GLOBE

SITES	BENZO[a]PYRENE	HPA	RÉFÉRENCES
Baye des Ha! Ha!, Québec	200-900	<1200-5200 (4)a	Primeau et Goulet, 1983
Saudafjord, Norvège			
Zone industrielle (aciérie)			
1,8 Km de l'aciérie	7727	78521	
4,1 Km de l'aciérie	83	1489	Bjorseth <i>et al.</i> , 1979
16,0 Km de l'aciérie	8	259	
Osaka, Japon (port de mer)			
profondément dans le port	300-320b	2870-2970b	
à l'entrée du port	130-140b	1068-1175b	Obana <i>et al.</i> , 1981
avant l'entrée du port	100-140b	839-1157b	
Mer Baltique	95	223 (4)	Poutanen <i>et al.</i> , 1981
Golfe de Finlande	120	347 (4)	" "
Estuaire de Tamar (UK)	724	4161 (7)	Readman <i>et al.</i> , 1982
Rivière Charles, Boston	—	82000 (9)	
Baye de New York (E.U.)	—	5090 (9)	
Plaine abyssale			
32°25'N, 70°13'0	—	55 (9)	Laflamme et Hites, 1978
Alaska	—	46 (9)	
Fausse de Cariaco			
10°42'N, 65°10'0	—	1738 (9)	
Marais salé, Massachusetts			
(déversement d'huile)	—	8000c	
Baye de Buzzards, Mass.	—	63000c	Youngblood et Blumer, 1975
Baye de Buzzards, Mass.	—	5000c	
Baye de Massachusetts	—	160-3400 (16)	
Inner Arbor, Boston	—	8500 (16)	Windsor et Hites, 1979
Nouvelle-Ecosse			
Sol, couche 2-20 cm	—	9-240 (16)	
(SUITE)			

TABLEAU IX (SUITE)
ANALYSE COMPARATIVE DES CONCENTRATIONS TOTALES (ppb poids sec)
DE BENZO[a]PYRENE ET DES HPA DANS DIFFÉRENTES RÉGIONS DU GLOBE

SITES	BENZO[a]PYRENE	HPA	RÉFÉRENCES
Côte Bleue, France près d'une raffinerie emplacement non-pollué	— 9	591 (11) 150 (11)	Mille <i>et al.</i> , 1982
Monaco (navigation cotière)	—	55-185 (11)	
Baie de Tokio	9-400d	61-2400 (9)	Matsushima, 1982
Côte Atlantique (E.U.) échantillon 1A3-2	5	44 (7)	Bieri <i>et al.</i> , 1979
échantillon 3A2-1	6	102 (7)	
Fjord du Saguenay, Québec			
Station 20	161	2174 (15)	Cette étude
31	221	2817	
19	236	4064	
18	269	4402	
15	239	3423	
12	206	3035	
11	239	3415	
10	236	3629	
8	140	2397	
7	162	2508	
6	95	1813	
5	77	1303	
4	30	501	
3	25	639	
(Baie des Ha!Ha!) 66	174	2046	
13	214	2140	
67	271	3783	
Valeurs extrêmes pour le fjord du Saguenay	25-271	501-4402	

a : le chiffre entre parenthèses indique le nombre de HPA qui a servi au calcul de la concentration totale.

b : concentration en ppb, poids humide

c : tout les homologues des séries Z= -18, -22 et -24 ont été utilisés
(Z provient de C_nH_{2n+Z})

d : somme du benzo[a]pyrène et du benzo[e]pyrène

totale des HPA dans le fjord du Saguenay varie de façon irrégulière en amont et présente une diminution graduelle en aval. De façon globale, le fjord du Saguenay semble être plus contaminé par les HPA que ce fjord Norvégien, même s'il n'atteint pas un niveau de concentration aussi élevé.

3.3 VARIATIONS TEMPORELLES :

L'accumulation des HPA dans les sédiments peut être suivie historiquement en analysant leurs concentrations dans différentes couches de la colonne sédimentaire (Hites et al., 1980). Les variations de la concentration totale des HPA dans le fjord du Saguenay en fonction de l'année de déposition sont présentées aux figures 13 et 14. Les stations sont représentées d'amont en aval du fjord. Le dernier graphique est celui de la station de la Baie des Ha! Ha!. La variation temporelle des concentrations de HPA dans les sédiments du fjord semble suivre les tendances rapportées pour les sédiments provenant d'autres régions (Grimmer and Böhnke, 1975; Hites et al., 1980; Tan and Heit, 1980 et 1981; Gschwend and Hites, 1981; Tissier and Saliot, 1983). Les concentrations sont faibles dans les sédiments profonds (1900 et moins), mais une augmentation importante de la quantité de HPA est observée dans les couches récentes. Dans la majorité des stations, une diminution plus ou moins importante de la concentration pour les dernières années est constatée.

Figure 13 : Variations temporelles des concentrations totales de HPA pour les stations G, F, E et D. Il est à noter que les échelles sont variables d'un graphique à l'autre. Pour la localisation des stations, voir la figure 4.

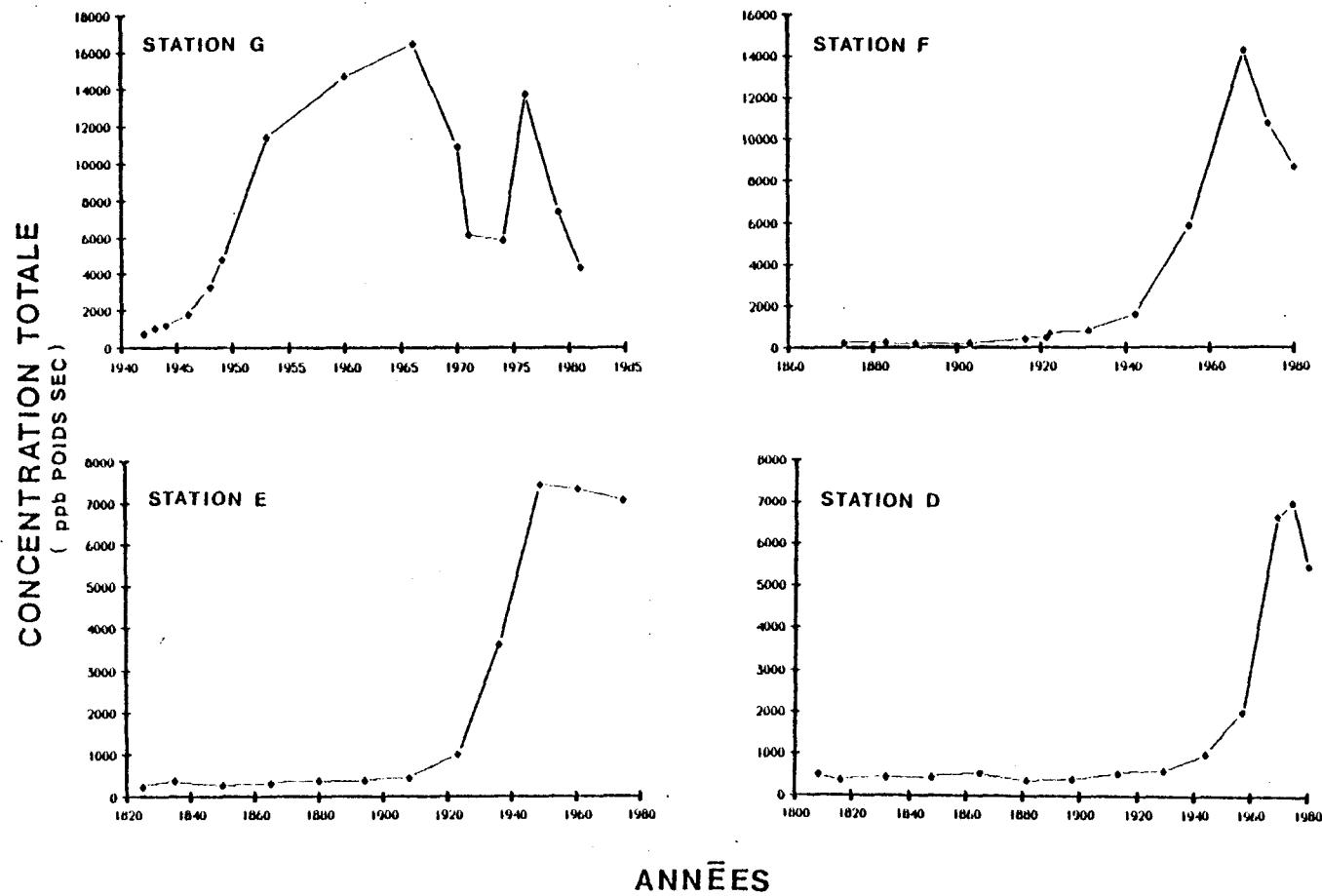
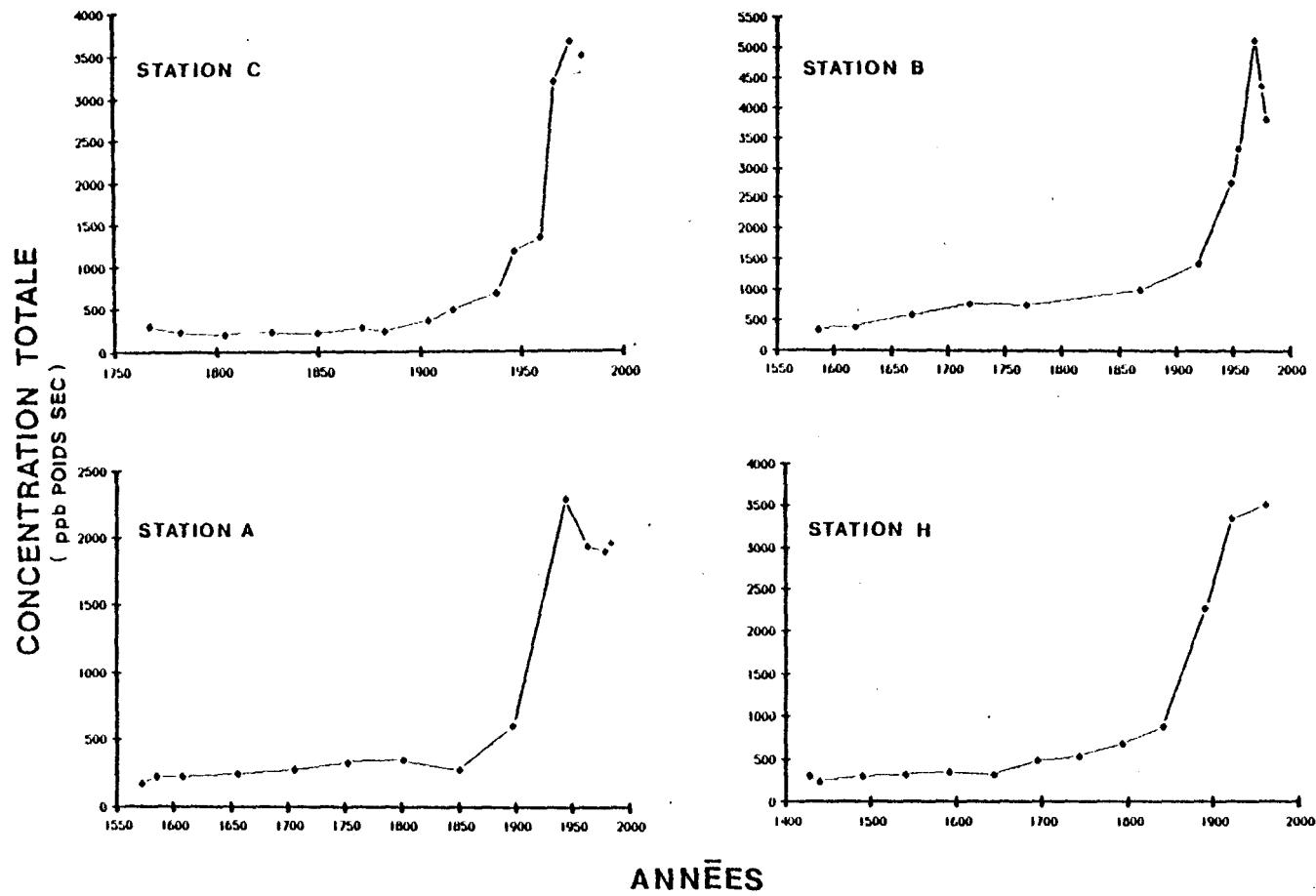


Figure 14 : Variations temporelles des concentrations totales de HPA pour les stations C, B, A et H. Il est à noter que les échelles sont variables d'un graphique à l'autre. Pour la localisation des stations, voir la figure 4.



Le graphique des variations temporelles de HPA pour la station G est légèrement différent des autres. La sédimentation y étant très élevée, chaque couche représente une période beaucoup plus courte qu'aux autres stations. Une diminution importante de la concentration est observée pour l'année 1971. Cette diminution est suivie d'une nouvelle augmentation en 1976. Ce comportement peut être relié directement à un événement important qui s'est déroulé à Saint-Jean Vianney, près de Jonquière. Le 4 mai 1971, un glissement de terrain s'y produisit entraînant environ $7,6 \times 10^6$ m³ de sédiment marin post glacial dans la rivière Petit Bras, qui est un affluent du Saguenay (LaRochelle, 1974). Cet apport de sédiments anciens semble avoir causé une dilution des HPA sédimentaires à la station G, produisant ainsi une diminution de leurs concentrations. Cet événement permet donc de valider la datation de cette carotte. A cette station, la longueur de la carotte ne permet pas de détecter une ligne de base pré-industrielle pour les HPA. De 1942 à 1966, la concentration augmente continuellement. Cependant, le taux d'augmentation est à son maximum durant la période 1948 à 1953. On observe également une diminution importante pour les dernières années, la concentration passant de 13742 ppb pour 1976 à 4289 ppb pour 1981, soit une diminution de 68,8 %.

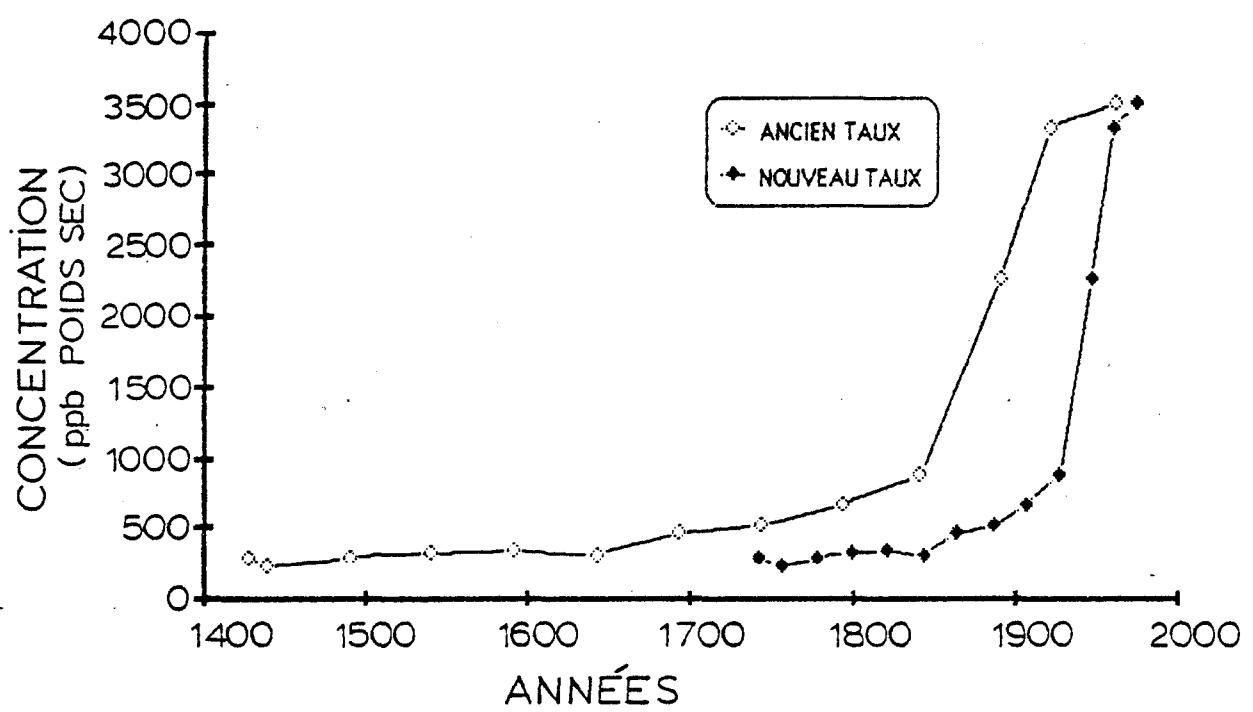
Le comportement des HPA aux autres stations est semblable à celui de la station G, sauf que la diminution de la concentration des HPA causée par le glissement de terrain n'est pas observée. Cet événement a généré une telle concentration de matière particulaire en suspension dans l'eau que l'importance du phénomène de flocculation à la tête du fjord a

pu être amplifiée. Les particules du glissement de terrain auraient alors sédimentées préférentiellement dans la région de la station G, n'affectant que très peu la sédimentation aux autres stations. Incidemment, la carotte de la station G était la seule à présenter, lors de l'examen visuel, une zone où la granulométrie et la couleur des sédiments différaient nettement de l'ensemble de la carotte. Il semble que cette zone soit dûe aux sédiments provenant du glissement de terrain. De plus, leurs taux de sédimentation étant plus faibles, les carottes des autres stations couvrent une période plus étendue que celle de la station G. Ceci a pour effet de diminuer la résolution temporelle des variations de concentration. La dilution produite par les sédiments provenant du glissement de terrain est donc moins marqué. Toutes les stations, à l'exception de celle de la baie, présentent une diminution de la concentration pour les années récentes. Son importance est cependant variable. L'année où débute cette diminution varie légèrement d'une station à l'autre. L'imprécision reliée à la méthode de datation peut être responsable de cette variation. Par exemple, à la station A, la diminution de la concentration débute avant 1950, alors qu'aux autres stations, la diminution est généralement plus récente. Cette différence peut être attribuée à une sous-estimation du taux de sédimentation causée par l'utilisation d'un taux extrapolé à partir de la valeur publiée par Smith et Walton (1980) pour leur station 10. Le même phénomène se produit à la station H. Cette fois, la sous-estimation semble être causée par l'utilisation unique de la valeur du taux de sédimentation publiée par Barbeau et al., (1981). Celle-ci fut calculée à partir d'une carotte de sédiments échantillonnée près de la rive de la Baie des Ha! Ha!. A cet endroit, il est probable

que la sédimentation soit moins importante qu'au centre de la baie, où la station H est située. Barbeau et al., (1981) considèrent que leur station 0, d'où provient le taux de sédimentation employé par Leclerc (1984), est située dans une " ...zone peu susceptible de recevoir des suspensions issus du fond de la baie ou du Saguenay...". Il apparaît donc que le taux de sédimentation employé à la station H serait trop faible. De plus, Barbeau et al., (1981) présentent un taux de sédimentation 1,5 fois plus élevé à une station située au centre de la baie, mais plus près de son embouchure sur le Saguenay. Le taux de sédimentation à la station H fut recalculé en utilisant cette nouvelle valeur. La courbe de la variation de la concentration ainsi obtenue est présentée à la figure 15, conjointement avec celle de la figure 14. Cette fois, elle se rapproche beaucoup plus de l'allure générale des autres courbes. Elle est d'ailleurs semblable à celle de la station E, qui se situe environ à la même distance de Chicoutimi. Ces faits tendent à confirmer l'exactitude de cette nouvelle datation. Ce sera donc cette dernière courbe qui sera retenue pour l'analyse des résultats.

La diminution de la concentration pour les années récentes n'est pas observée dans la Baie des Ha! Ha!. La valeur maximale qui est détectée dans la couche superficielle (3505 ppb) est inférieure de 50% à la concentration de celle de la station E (7069 ppb). Il semble donc y avoir une différence entre la provenance des HPA de la station de la Baie des Ha! Ha! et celles situées dans l'axe du fjord. La matière particulière présente dans l'eau de surface du Saguenay ne pénétrant que très peu dans la baie (André Leclerc, communication personnelle), il est plausible que

Figure 15 : L'influence du taux de sédimentation, ancien taux (Leclerc, 1984) et nouveau taux (taux 1,5 fois plus élevé), sur la distribution temporelle des HPA, à la station H (Baie des Ha! Ha!).



la rivière Saguenay soit une voie d'introduction des HPA dans les sédiments du fjord. Le patron de la diminution de concentration pour les dernières années semble d'ailleurs relativement constant de l'amont vers l'aval, à l'exception de la station E. A cet endroit, la diminution est très atténuée et semble être affectée par l'arrivée des eaux de la Baie des Ha! Ha!.

A toutes les stations situées en aval de la station G, on retrouve un niveau de concentration relativement stable dans les couches profondes. D'une façon générale, les lignes de base ont des valeurs inférieures à 500 ppb. Ces concentrations étant retrouvées dans des couches de sédiments antérieures à l'année 1900, elles représentent donc la contamination pré-industrielle des sédiments. Wakeham et al., (1980) ont rapporté, pour des sédiments lacustres, que les couches superficielles sont enrichies en HPA comparativement aux couches profondes. Ils attribuent ces faibles concentrations dans les couches plus profondes à des sources naturelles.

Les variations de concentrations des HPA individuels en fonction du temps sont présentées aux figures 16 à 23. Il faut noter que les échelles de temps et de concentration sont variables d'une figure à l'autre. Comme il fut démontré pour les sédiments de surface, les variations individuelles suivent, dans l'ensemble, la variation totale de la concentration des HPA. Le perylène constitue cependant une exception. Pour les autres, les comportements temporels étant semblables, il est probable qu'ils soient émis à partir de sources communes. Ceci n'est cependant

Figure 16 : Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station A.

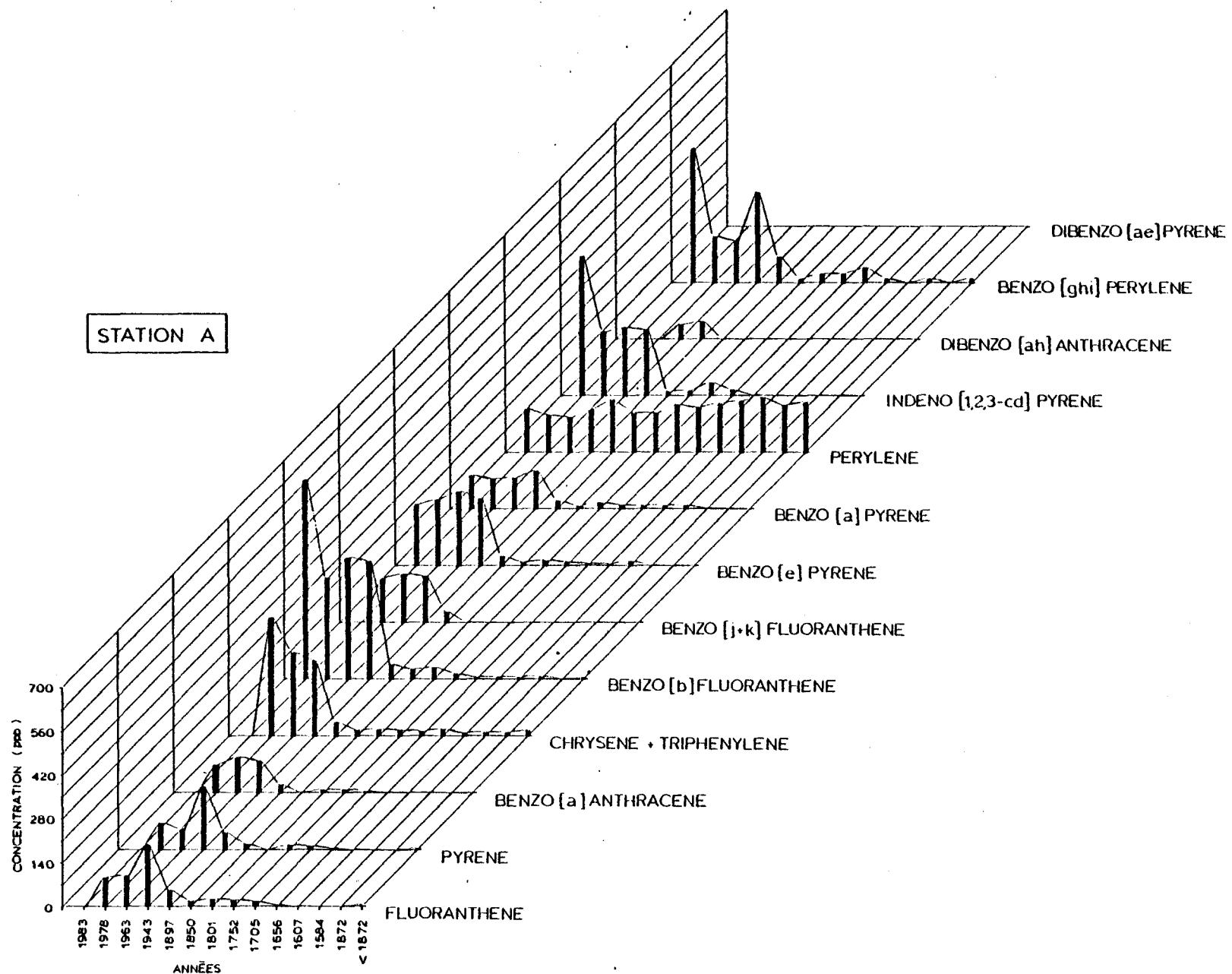


Figure 17 : Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station B.

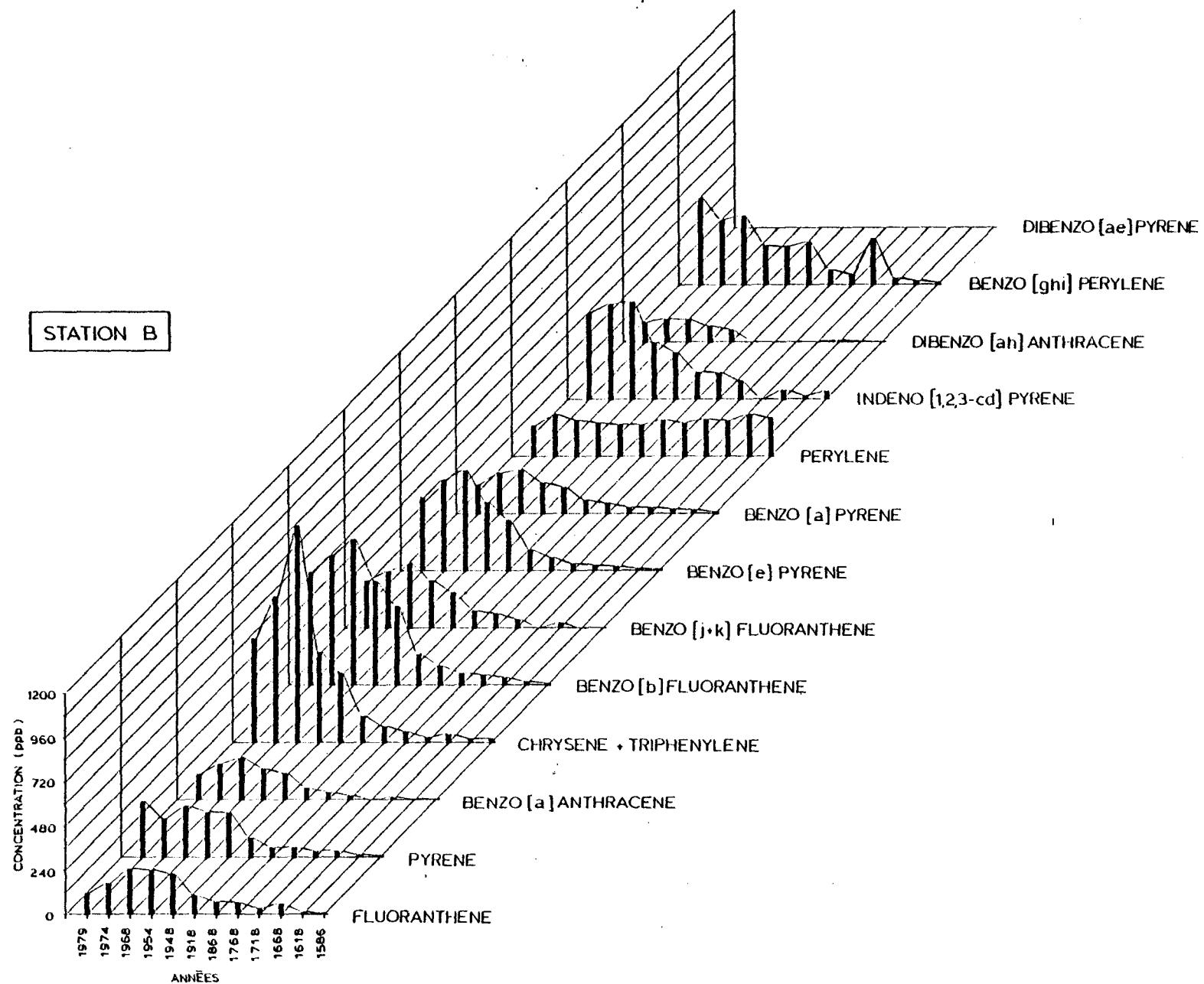


Figure 18 : Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station C.

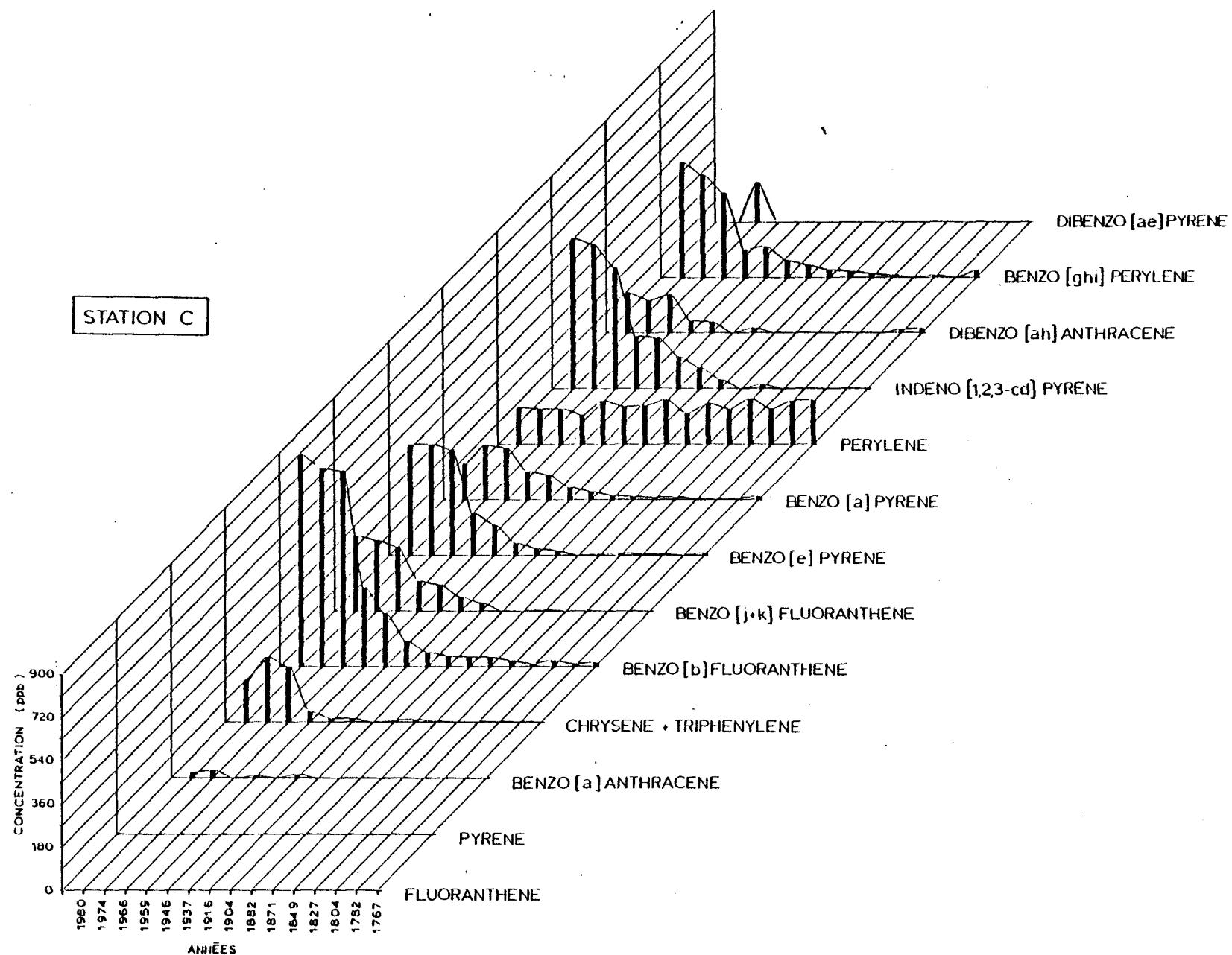


Figure 19 : Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station D.

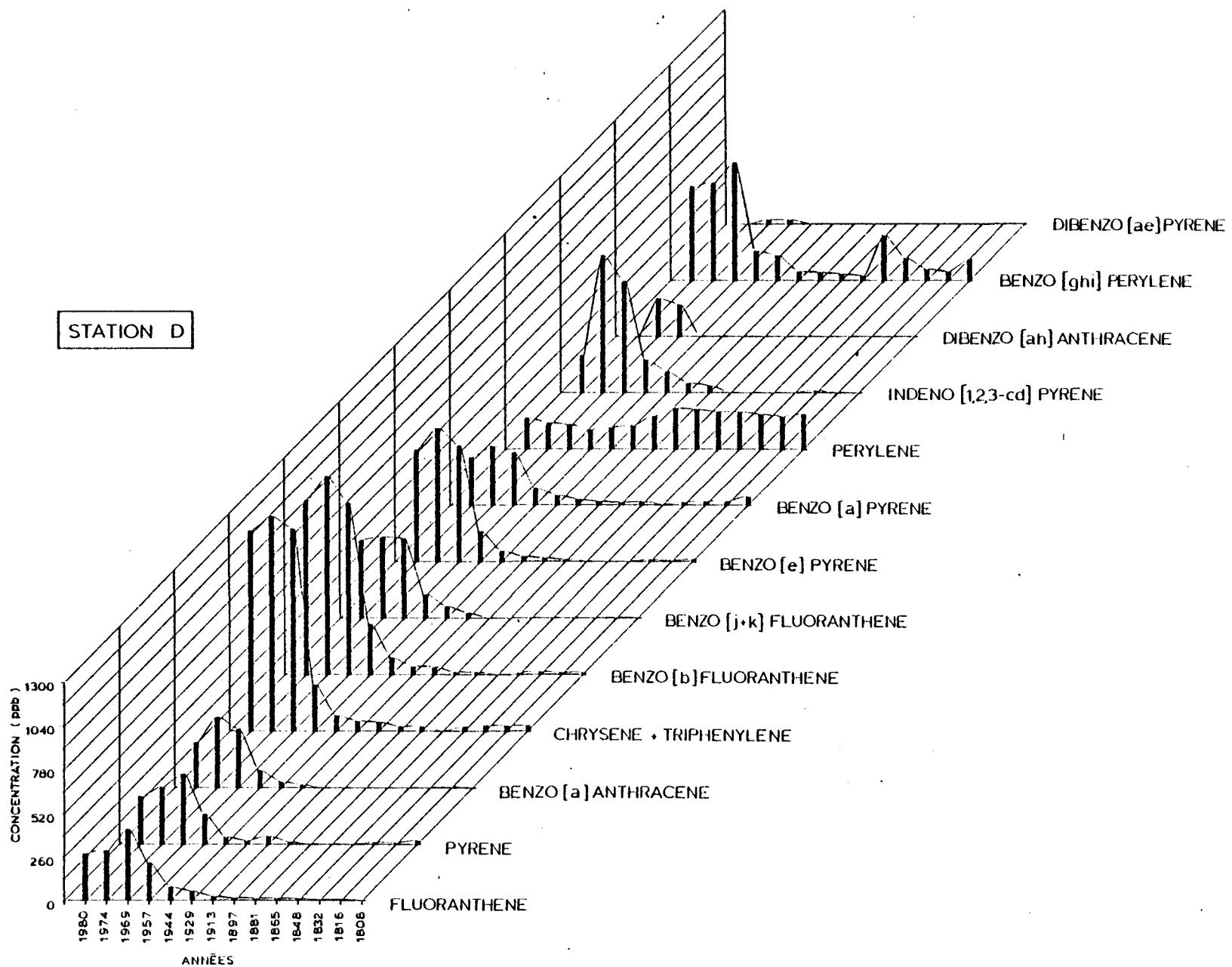


Figure 20 : Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station E.

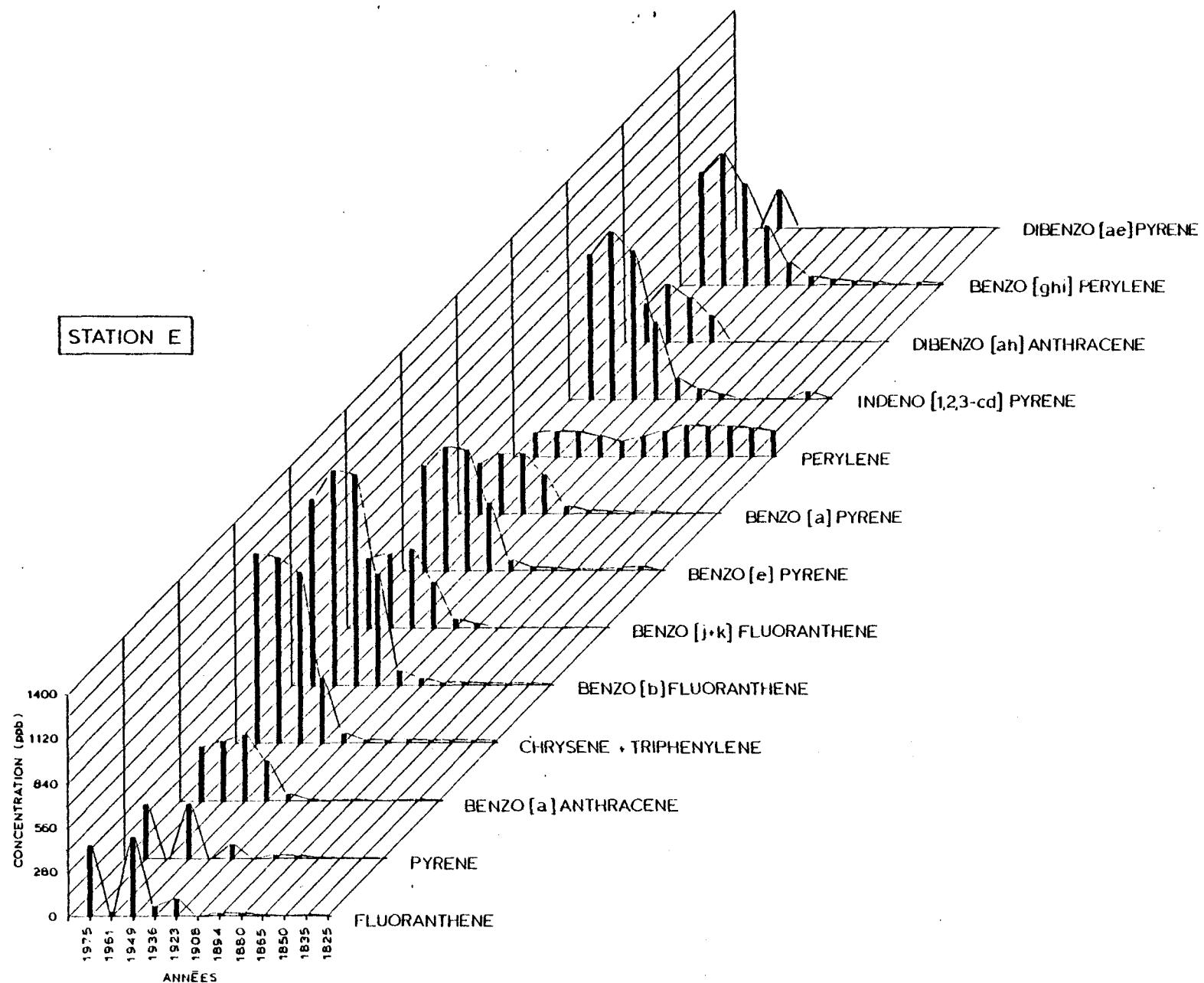


Figure 21 : Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station F.

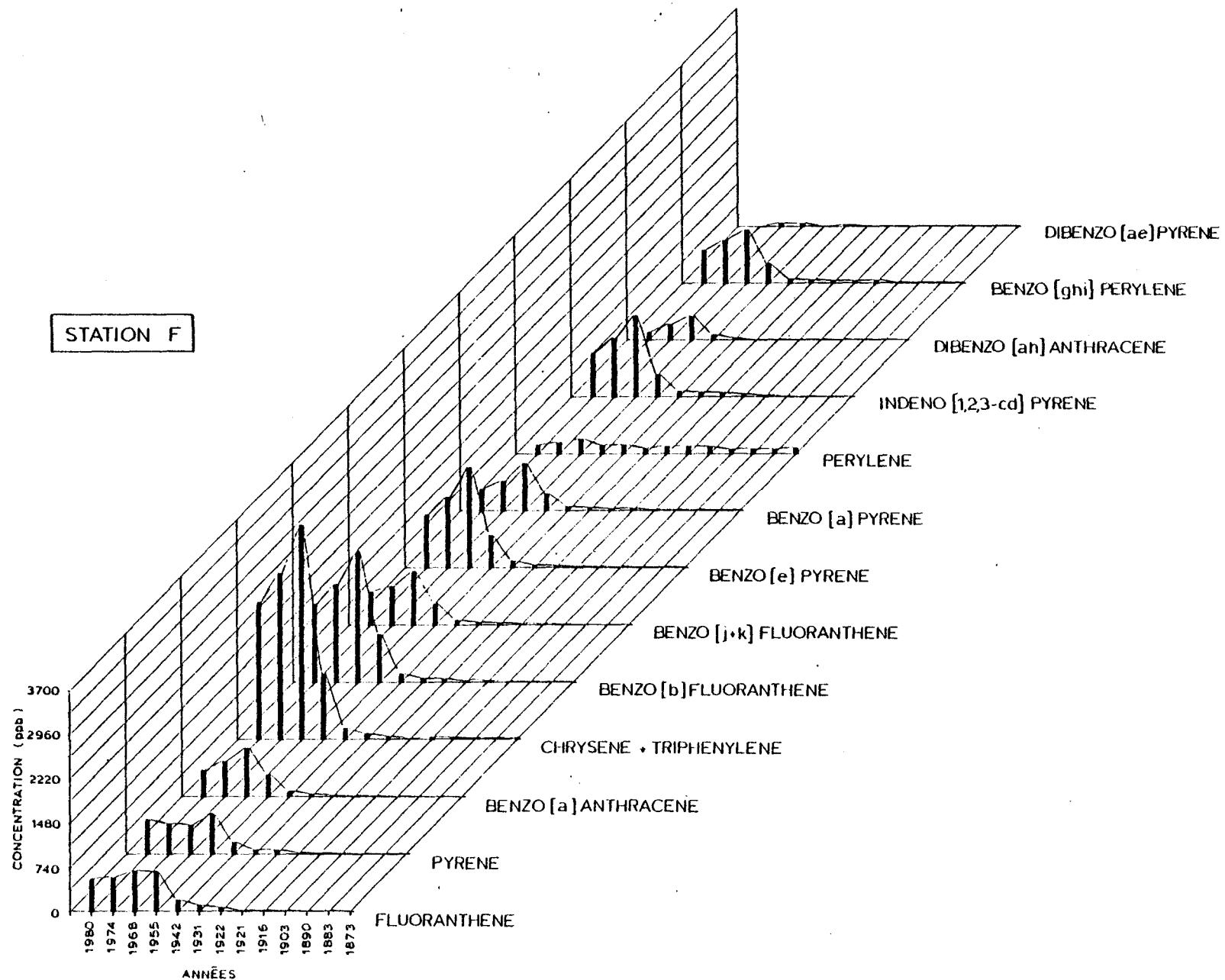


Figure 22 : Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station G.

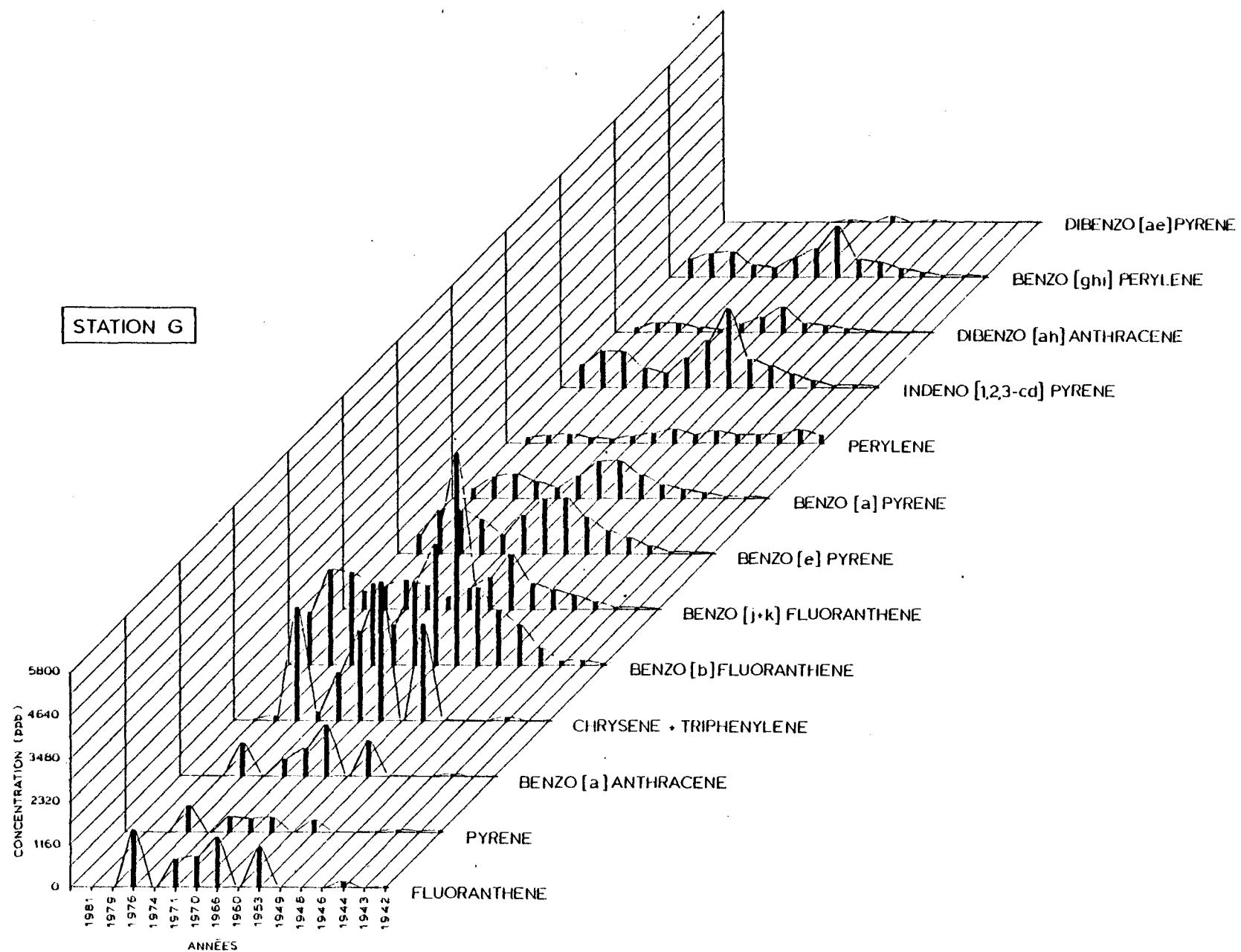
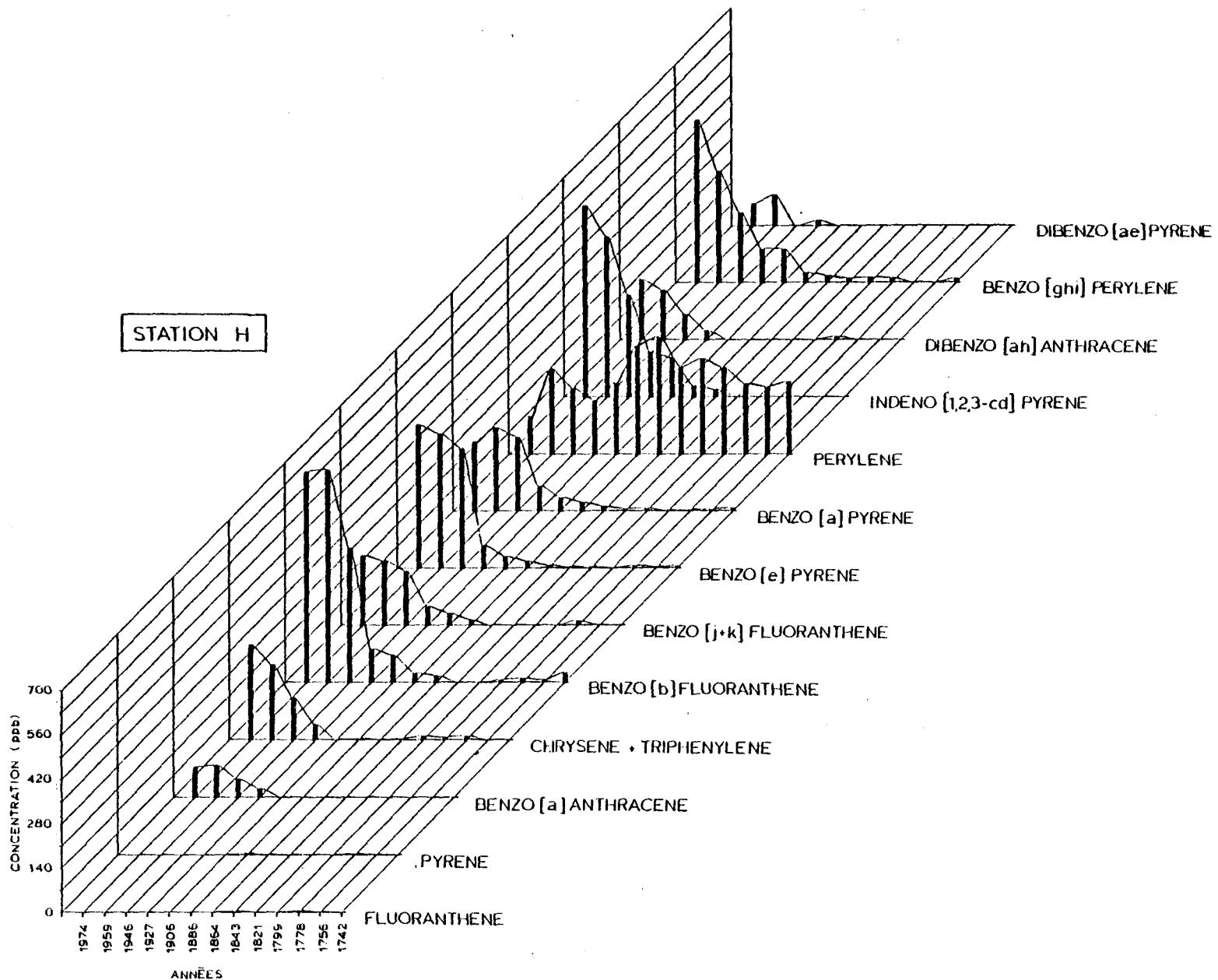


Figure 23 : Variation temporelle de la concentration des différents HPA à la station H.



valable que pour les stations B à G. A la station H (Baie des Ha! Ha!), une augmentation des concentrations des HPA les plus abondants est observée pour les années récentes, contrairement aux autres stations. Le comportement temporel des concentrations des HPA à la station A ressemble à celui de la station H. Les augmentations de concentrations sont par contre moins intenses. Ceci peut être expliqué par le faible taux de sédimentation calculé pour cette station, impliquant une diminution de la résolution temporelle. Le taux de sédimentation à la station H étant plus élevé, il n'est pas possible d'expliquer la différence qui y est observée de la même manière. Cependant, une différence entre les sources d'émission des HPA retrouvés à la station H et de ceux retrouvés aux autres stations permettrait d'expliquer ce comportement.

On observe une différence entre les variations temporelles de la concentration du pérylène et celles des autres HPA. Sa concentration est relativement stable dans l'ensemble des stations, ne montrant que de légères fluctuations. A la station H, les variations sont cependant plus marquées qu'aux autres stations.

Le pérylène a déjà fait l'objet de plusieurs travaux (Orr and Grady, 1967; Brown et al., 1972; Aizenshtat, 1973; Wakeham et al., 1979 et 1980; Brassell et al., 1980; Hites et al., 1980; Tan and Heit, 1981; Tissier and Saliot, 1983; Gschwend et al., 1983). Les sources potentielles de ce composé dans les sédiments sont l'introduction de HPA formés par combustion, l'érosion de roches sédimentaires contenant du pérylène, la contamination par les combustibles fossiles, et la production

in situ par diagénèse. Il est généralement admis que cette dernière source est la plus importante dans les sédiments anoxiques, comme ceux du fjord du Saguenay. Dans la majorité de ces travaux, les concentrations de pérylène rapportées sont faibles dans les couches de surface de la colonne sédimentaire et augmentent de façon importante dans les couches antérieures à l'année 1900. Cette distribution des concentrations du pérylène en fonction du temps semble être due à la transformation d'un précurseur par diagénèse (possiblement par des réactions de réduction). Par contre, les différents travaux réalisés jusqu'à ce jour n'ont pas permis de caractériser la ou les sources de ce composé, ainsi que la nature exacte de son (ses) précurseur(s) organiques(s).

Il est possible que le pérylène possède au moins une source de formation indépendante puisque les résultats obtenus démontrent qu'il n'existe pas de différence notable entre les concentrations retrouvées dans les sédiments de surface et dans ceux provenant de couches profondes. Dans les couches antérieures à 1900, le pérylène représente une grande proportion des HPA détectés. Puisqu'il est reconnu que les sources pyrolytiques et fossilières produisent des mélanges complexes de HPA où le pérylène n'est pas le constituant majeur, ces sources ne semblent pas influencer de manière significative les concentrations dans les couches anciennes. Si, par contre, la formation est diagénétique, il devrait y avoir une augmentation progressive du pérylène avec le temps, c'est-à-dire en se dirigeant vers les sédiments profonds. Le fait que ce comportement ne soit pas observé peut s'expliquer de deux façons. Premièrement, les sources pyrolytiques et fossilières peuvent avoir une

importance relative élevée pour les années récentes. L'industrialisation, qui a conduit à la production de grandes quantités de HPA pyrolytiques, est un phénomène récent. Ses émissions de pérylène amènent la concentration de ce dernier à un niveau voisin de celui des couches anciennes. D'autre part, au lieu de présenter une augmentation progressive jusque vers les années 1750 comme dans le modèle présenté par Gschwend et al., (1983), le taux de pérylène est relativement stable dans les couches antérieures à 1900. Ceci peut être attribué au fait que le précurseur étant présent en faible concentration, il est totalement et rapidement transformé, ou au fait que les conditions physico-chimiques régnant dans les sédiments du fjord ne favorisent pas sa transformation lorsqu'un certain seuil de concentration est atteint. Deuxièmement, l'érosion de roches sédimentaires contenant du pérylène constitue également une source plausible. Dans ce cas, la concentration de pérylène peut être relativement stable dans la colonne de sédiment, le facteur prédominant pour son introduction étant les variations du taux d'érosion au cours des années. Par contre, si cette source était importante, les couches récentes devraient présenter une concentration plus élevée que les anciennes car les émissions anthropogéniques s'y seraient additionnées. Nos résultats ne permettent donc pas de discerner précisément les sources de pérylène dans les sédiments du fjord du Saguenay. Ils démontrent cependant qu'il possède au moins une source qui lui est propre.

3.4 FLUX DES HPA :

Le calcul du flux des HPA dans les sédiments permet de réduire les différences causées par les caractéristiques sédimentologiques des sites d'échantillonnage (Gschwend and Hites, 1981). En combinant les taux de sédimentation calculés par Leclerc (communication personnelle) (en $\text{g cm}^{-2} \text{ année}^{-1}$) et les concentrations de HPA (en ng g^{-1}), le flux (en $\text{ng cm}^{-2} \text{ année}^{-1}$) du benzo[a]pyrène et des HPA totaux ont été calculés à chacune des stations, pour quatre époques différentes. Les résultats obtenus sont présentés au tableau X. Pour fin de comparaison, certaines valeurs de flux publiées par Gschwend et Hites (1981), pour la région nord-est des Etats-Unis, sont présentées.

La différence observée pour les concentrations de la couche superficielle entre les stations G et F (4289 ppb vs 8706 ppb) devient moins significative si les valeurs de flux sont utilisées. Ceci démontre que la différence entre ces deux stations semble être due aux conditions sédimentologiques, et non pas à leur position par rapport à la source de HPA, confirmant ainsi que la principale source semble se situer en amont de la station G. Un autre point important qui ressort de ce tableau est l'augmentation du flux dans les années 1930-1940. Ceci implique qu'une source d'importance a commencé à émettre des HPA dans l'environnement du fjord vers les années 1930.

Il est intéressant de comparer, à ce niveau, les flux de benzo[a]pyrène dans le fjord du Saguenay à des données analogues retrouvées

TABLEAU X
FLUX TOTAL DU BENZO[a]PYRENE ET DES HPA AUX STATIONS DE CAROTTAGE
ACCOMPAGNÉ DU FLUX DU BENZO[a]PYRENE DANS LA RÉGION NORD-EST
DES ÉTATS-UNIS (tiré de Gschwend et Hites, 1981)

STATIONS	COUCHES	FLUX BENZO[a]PYRENE (ng cm ⁻² année ⁻¹)	FLUX HPA (ng cm ⁻² année ⁻¹)
A	1983	7.5	134.8
	1943	8.5	158.4
	1897	1.9	40.8
	1801	1.4	23.2
B	1979	7.7	182.8
	1948	33.0	629.9
	1918	16.7	327.9
	1768	7.8	169.4
C	1980	12.2	273.5
	1946	15.3	167.8
	1904	2.9	51.2
	1827	1.1	31.4
D	1980	38.2	717.2
	1944	13.9	223.7
	1913	5.1	120.7
	1816	5.1	80.8
E	1975	58.9	1262.6
	1936	21.8	311.3
	1894	1.5	31.0
	1825	—	19.8
F	1980	90.8	2064.4
	1942	22.8	467.6
	1903	3.3	55.4
G	1981	121.4	1794.6
	1976	342.4	6850.6
	1966	686.1	11203.3
	1942	73.6	1511.8
H	1974	17.8	279.3
	1946	21.6	205.9
	1906	4.1	61.2
	1799	0.0	29.0
Région de Boston	Récent	0.8	
moyenne pour des	~1950	1.5	
sites éloignés	~1900	0.1	
Boston Outer Harbor	1900-1980	17.0	
Buzzards Bay	1940-1980	140.0a	
Pettaquamscutt River	1940-1980	130.0a	

^a : inclus tous les isomères C₂₀H₁₂ à l'exception du perylène

dans la littérature. Le travail de Gschwend et Hites (1981) présente des valeurs de flux de benzo[a]pyrène dans des sédiments lacustres isolés et dans des sédiments marins situés près de centres urbains d'importance (Boston, E.U.). Cette comparaison semble démontrer que la contamination récente (1930-1980) des sédiments du fjord du Saguenay est principalement d'origine anthropogénique. Les valeurs obtenues tendent à être du même ordre de grandeur que celles calculées pour des sites éloignés des centres urbains et industriels pour les années antérieures à 1900. De plus, la contamination détectée pour les années postérieures à 1900 est beaucoup plus importante que celle rapportée pour les trois stations de la région Bostonnaise (Gschwend and Hites, 1981). Afin de mieux discerner cette différence, le flux de tous les isomères C₂₀H₁₂, à l'exception du pérylène, fut calculé pour la couche superficielle de la station G. Une valeur de 1156 ng cm⁻² année⁻¹ fut obtenue. Le flux est donc 8 à 9 fois plus élevé que ceux rapportés par Gschwend et Hites (1981) pour des stations provenant de régions urbanisées. Il semble donc que les flux importants retrouvés dans le fjord du Saguenay ne soient pas uniquement causés par l'urbanisation. D'ailleurs, la concentration moyenne de benzo[a]pyrène dans les particules aériennes de la zone urbaine du Saguenay est presque cinq fois supérieure à la teneur annuelle moyenne des grands centres comme la région parisienne (Michel J. Gagnon, données non-publiées). Il semble probable qu'il existe une source importante de HPA autre que l'urbanisation dans la région du Saguenay.

En utilisant le flux calculé pour chacune des stations, le flux total de benzo[a]pyrène et de HPA fut estimé pour l'ensemble du fjord.

Pour ce faire, les valeurs de superficie du fjord présentées par Smith et Walton (1980) furent utilisées. Ces auteurs ont subdivisé le fjord en trois sections: l'estuaire supérieur d'une superficie de 6 km² et incluant nos stations F et G (section A); la zone de transition d'une superficie de 30 km² et incluant la station H (section B); et finalement le fjord profond couvrant 130 km² et incluant les cinq autres stations (section C). A chacune de ces sections, la moyenne des flux des stations concernées fut intégrée pour la superficie totale de la section. Le tableau XI présente les valeurs ainsi obtenues. Entre 1800 et 1968, le flux total des HPA a augmenté de plus de 14 fois. En l'absence de contamination anthropogénique, il devrait se situer aux alentours de 100 kg par année, alors qu'une valeur de près de 900 kg par année est obtenue dans la couche superficielle et de près de 1400 kg par année vers 1968. Il faut cependant préciser que ces valeurs sont approximatives car les valeurs de surface employées sont calculées à partir du plan d'eau, alors que les sédiments couvrent une plus grande surface. De plus, à chacune des sections, les flux à chaque station furent considérés comme ayant une importance relative égale. Ceci n'est pas nécessairement juste. Il est possible que le flux réel d'une section soit plus près de la valeur calculée à une station que de la moyenne pour la section.

TABLEAU XI
FLUX TOTAL DU BENZO[a]PYRENE ET DES HPA POUR CHACUNE DES
TROIS SECTIONS DU FJORD (selon SMITH et WALTON, 1980) ET
POUR SON ENSEMBLE

ÉPOQUE	FLUX BENZO[a]PYRENE				FLUX HPA			
	(Kg année ⁻¹)			TOTAL	(Kg année ⁻¹)			TOTAL
	sect. A	sect. B	sect. C	TOTAL	sect. A	sect. B	sect. C	TOTAL
≈1980	6,3	5,3	32,3	43,9	115,7	83,8	668,4	867,9
≈1968	26,3	5,3	39,4	71,0	436,9	83,8	852,6	1373,3
≈1940	2,8	6,5	24,0	33,3	59,3	61,8	387,6	508,7
≈1900	0,2	1,2	7,3	8,7	3,3	18,4	148,6	170,3
≈1800	0,2 ^a	—	4,0	4,2	3,3 ^a	8,7	84,4	96,4

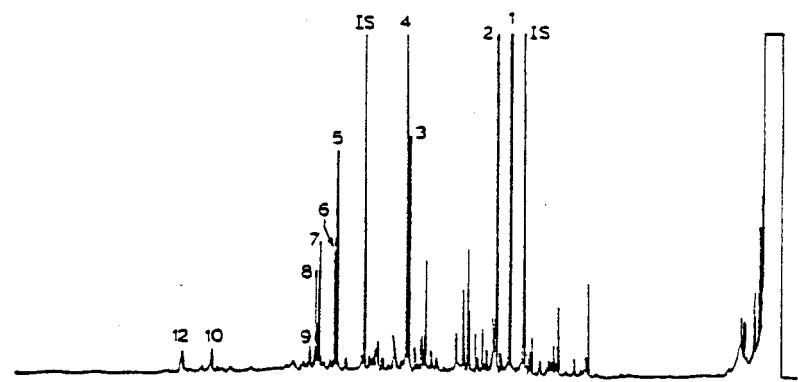
^a : les carottes de la section A ne permettaient pas d'obtenir des valeurs pour l'époque 1800 ; on suppose alors que le flux à cette époque n'est pas supérieur à celui de 1900 ; c'est donc une valeur maximale qui est indiquée.

3.5 SOURCES DES HPA :

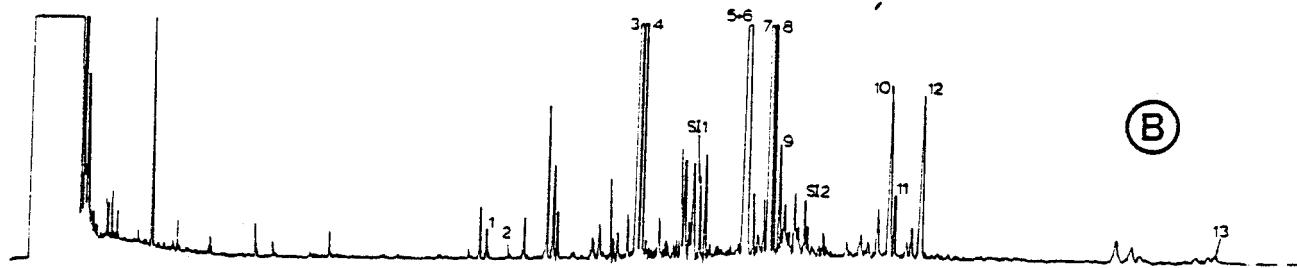
Les sédiments du fjord du Saguenay semblent être fortement contaminés par les HPA, comparativement à ceux d'autres régions du globe. Les deux sources principales d'émission de HPA aux Etats-Unis, selon Ramdahl (1981), sont la fusion réductrice de l'aluminium et le chauffage résidentiel au bois. Dans la région du Saguenay, le chauffage résidentiel est principalement à l'huile ou à l'électricité. Par contre, depuis quelques années, le chauffage au bois connaît une recrudescence. Celle-ci n'a cependant pas été détectée dans nos échantillons car les concentrations tendent à diminuer pour les dernières années. Pour ce qui est de l'autre source d'importance, la région compte deux alumineries installées depuis longtemps (une troisième vient de débuter ses opérations), dont une de grande importance (aluminerie Alcan d'Arvida, Jonquière). Dans le travail qu'ils ont effectué dans le fjord du Saguenay, Picard-Bérubé et al., (1983) émettent l'hypothèse que les HPA concentrés par les moules proviennent des émissions atmosphériques des alumineries. En se basant sur une production annuelle de 400 000 tonnes d'aluminium, ils calculent une valeur d'émission de benzo[a]pyrène 200 fois plus élevée (20 tonnes) que celle qui est calculée pour les activités de chauffage et de transport effectuées à l'intérieur de son bassin de drainage.

Dans un premier temps, afin de vérifier si leur hypothèse peut être corroborée, des chromatogrammes sont utilisés comme des "empreintes digitales" de la source d'émission. A la figure 24, on retrouve quatre chromatogrammes provenants de milieux différents. En A, il est obtenu à

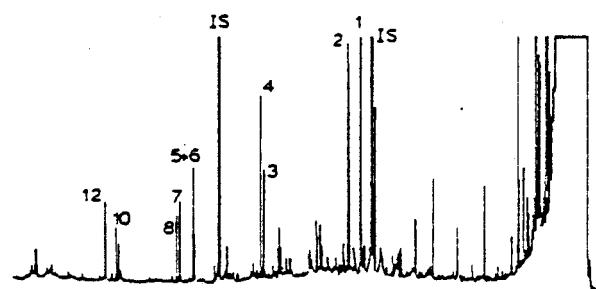
Figure 24 : Comparaison de quatre chromatogrammes provenant de milieux différents. A, extrait particulaire d'une salle de cuve Söderberg (Björseth et al., 1981); B, extrait de particules aériennes échantillonnées à 1 km de l'aluminerie Alcan de Jonquière (Michel J. Gagnon, données non-publiées); C, extrait de particules aériennes échantillonnées à 0,5 km d'une aluminerie scandinave (Alfheim et al., 1984); D, extrait des sédiments de la station 10 du présent travail. Les identifications des pics chromatographiques correspondent à celles du tableau 4.



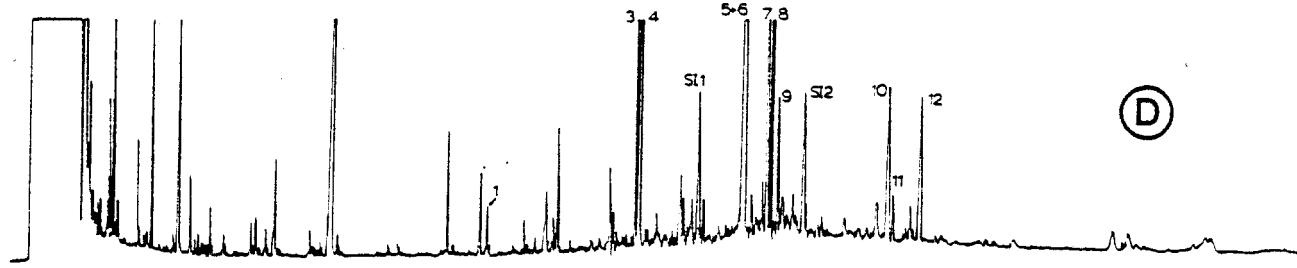
(A)



(B)



(C)



(D)

partir d'un extrait particulaire d'une salle de cuve Söderberg d'une aluminerie (Björseth et al., 1981). Le chromatogramme B provient d'un extrait de particules aériennes échantillonnées à environ 1 km au nord-ouest de l'aluminerie Alcan d'Arvida (Michel J. Gagnon, données non-publiées). Le troisième chromatogramme provient d'une station d'échantillonnage des particules aériennes située à 0,5 km d'une aluminerie en Scandinavie (Alfheim et al., 1984). Finalement, en D, on retrouve le chromatogramme de la station 10 des sédiments de surface du fjord du Saguenay. Une très grande similitude entre la distribution des HPA illustrés dans ces quatre chromatogrammes peut être notée. Premièrement, les pics majeurs sont constitués des mêmes HPA, qui sont tous non-substitués. Deuxièmement, les rapports entre les différents isomères (benzo[a]anthracène et chrysène + triphénylène; benzo[b]fluoranthène et benzo[j+k]fluoranthène; benzo[e]pyrène et benzo[a]pyrène) sont du même ordre dans les trois milieux. Ils sont inférieurs à 1 pour le premier groupe d'isomères et supérieurs à 1 pour les deux autres groupes. La seule différence notable est que pour les deux échantillons analysés par notre technique (particules aériennes à Arvida et station 10), le fluoranthène et le pyrène constituent des pics mineurs alors qu'ils sont majeurs dans les deux autres chromatogrammes. La technique analytique utilisée a pu causer des pertes par évaporation pour ces deux composés (voir page 36). De plus, la solubilité dans le milieu aquatique et la volatilisation de ces deux composés sont plus élevées que celles des autres HPA analysés (Callahan et al., 1979). Ceci peut amener des différences de concentrations relatives de ces deux HPA dans divers milieux, ce qui expliquerait leur concentration relative plus faible. De plus, les chromatogrammes B et D, qui

furent obtenus par notre technique, présentent un profil chromatographique similaire. Il semble donc que les HPA qui sont retrouvés à ces deux stations aient une origine commune. Il est alors raisonnable de suspecter les alumineries d'être une source des HPA retrouvés dans les sédiments du fjord.

L'analyse de la distribution spatiale et du flux des HPA aux différentes stations ont fait ressortir que la principale source d'émission se situe en amont du fjord. De plus, la comparaison des variations temporelles aux stations H (Baie des Ha! Ha!) et E (même hauteur mais dans l'axe du Saguenay) indique qu'il existe une différence entre les sources de HPA de ces deux stations. A partir de ces résultats, il fut constaté que la rivière Saguenay semble être une voie importante d'introduction des HPA dans le fjord. Les deux alumineries (Isle-Maligne à Alma et Arvida à Jonquière) sont situées respectivement à la tête de la rivière Saguenay et légèrement en amont du début du fjord. Les vents dominants de la région sont principalement dans l'axe du Saguenay, avec une occurrence de plus de 30% provenant de l'ouest et de l'ouest-nord-ouest (Bureau météorologique de la Base des Forces canadiennes, communication personnelle). Il est probable que les HPA émis par les cheminées des alumineries soit, pour une bonne part, transportés vers le fjord. De plus, les effluents liquide non traités des épurateurs d'air des séries d'électrolyse de l'usine d'Isle-Maligne furent déversés en continu dans la rivière Saguenay jusqu'en 1976. Ceci représentait un apport de 100 à 200 tonnes de HPA par année dans l'écosystème étudié (Alcan, communication personnelle). Les HPA émis dans l'atmosphère sont susceptibles d'affecter

l'ensemble du fjord, alors que ceux rejetés directement dans la rivière Saguenay n'affectent pas, à toutes fins pratiques, les sédiments de la Baie des Ha! Ha!. Ceci concorde avec les résultats des variations temporelles obtenus aux différentes stations.

L'aluminerie d'Arvida a débuté ses opérations de production par le procédé Söderberg en 1937, alors que celle d'Isle-Maligne a débuté vers 1945. Les résultats de la variation temporelle de la concentration et du flux des HPA dans les sédiments du fjord suggèrent que c'est à l'époque où débutèrent des opérations à Arvida qu'il y eut une augmentation importante de la contamination par les HPA. De plus, la diminution des concentrations de HPA pour les dernières années concorde avec l'arrêt, en 1976, du rejet des effluents liquides non traités des épurateurs de l'usine d'Isle-Maline. Ceci est évident sur la courbe de la station G (figure 13) dont la datation a été confirmée par la diminution de la concentration des HPA lors du glissement de terrain de Saint-Jean Vianney en 1971. D'ailleurs, la station de la Baie des Ha! Ha!, qui est la seule à ne pas être influencée par la matière particulière de la rivière Saguenay, ne présente pas cette diminution de la concentration des HPA. Les résultats indiquent donc que les alumineries situées en amont du fjord du Saguenay semblent constituer la principale source d'émission des HPA retrouvés dans ses sédiments.

Le déversement des eaux usées des épurateurs de l'usine Isle-Maligne a fourni, à lui seul, entre 100 et 200 tonnes de HPA par année à la rivière Saguenay. A cela, il faut ajouter les émissions atmosphériques

qui libèrent des quantités importantes de HPA dont une partie se retrouve probablement dans les eaux du Saguenay. Lors des années de forte production précédent 1976, un minimum de 100 tonnes de HPA aurait donc été émis dans le système hydrographique du Saguenay à chaque année. La valeur de flux total des HPA dans le fjord pour l'époque 1968 (tableau XI) atteint à peine 1,4 tonne. Environ 98% des HPA émis dans le système ne se retrouve donc pas dans les sédiments du fjord. Une fraction des HPA particulaires atmosphériques peut être transportée à l'extérieur du bassin de drainage du Saguenay par l'action des vents. De plus, ceux qui se déposent au sol sont susceptibles d'y être retenus (Connell and Miller, 1984). Pour ce qui est des HPA émis directement dans la rivière ou qui s'y retrouvent après un séjour dans l'atmosphère, la présence de trois barrages hydro-électriques sur la rivière Saguenay, entre le lac St-Jean et Jonquière, influence sûrement leur comportement spatial. En amont de ces barrages, la vitesse du courant est grandement diminuée, ce qui a pour effet d'augmenter le taux de sédimentation de la matière particulière en suspension. Une partie des HPA est donc probablement incorporée aux sédiments à ces endroits. Le fjord du Saguenay ayant une hydrologie très active, il est également possible qu'une fraction des HPA qui pénètrent dans ses eaux ne sédimente pas et se retrouve dans les eaux du fleuve St-Laurent. On attribue donc les différences quantitatives entre ce qui est émis dans le système hydrographique et ce qui est retrouvé dans les sédiments du fjord à ces différents processus. Il faut toutefois noter que d'un point de vue qualitatif, les variations de flux des HPA dans les sédiments du fjord sont conformes aux émissions dans le système.

CHAPITRE IV

CONCLUSION

Les sédiments du fjord du Saguenay semblent être fortement contaminés par les HPA. Les concentrations détectées dans les sédiments de surface sont jusqu'à 80 fois plus élevées que les valeurs publiées pour des endroits éloignés de tout centre urbain ou industriel. Les variations spatiales des concentrations démontrent que la principale source des HPA d'origine pyrolytique se situe en amont du fjord. Le perylène, considéré comme étant principalement d'origine naturelle, est distribué de façon beaucoup plus uniforme, dans l'espace et dans le temps, que les autres HPA. Les variations historiques de l'accumulation des HPA pyrolytiques indiquent qu'il existait une concentration stable jusqu'aux environs de 1930. A cette époque, les concentrations et les flux ont augmentés de façon importante jusqu'au milieu des années 1970, après quoi l'accumulation des HPA dans les sédiments a commencé à diminuer. Par contre, le comportement des HPA dans la Baie des Ha! Ha! diffère du reste du fjord puisqu'il n'y a pas de diminution de leur concentration pour les années récentes. La comparaison entre les variations temporelles des concentrations dans la Baie des Ha! Ha! et dans l'axe du fjord, face à la baie, semble indiquer que la rivière Saguenay constitue une voie importante d'introduction des HPA dans le fjord. A partir de ces résultats, il semble que la principale source de HPA pyrolytiques retrouvés dans les sédiments du fjord du Saguenay soit les alumineries situées sur la rivière Saguenay. Pour ce qui est du perylène, il ne fut pas possible de déterminer de façon précise sa ou ses sources principales. Il semblerait provenir soit de l'érosion de matériaux contenant du perylène, soit de la transformation diagénétique de précurseurs. La comparaison des valeurs de flux total avec les émissions

connues de HPA indique que seulement une fraction des HPA émis dans les limites du bassin hydrographique se retrouve dans les sédiments du fjord. L'analyse des HPA dans les sédiments de la rivière Saguenay, en amont des barrages hydroélectriques, ainsi que dans les particules en suspension dans l'eau, dans la section aval du fjord, permettrait de calculer un bilan global des HPA dans le système hydrographique du Saguenay.

Tel que mentionné précédemment dans ce travail, une partie des HPA retrouvés dans les sédiments du fjord proviennent d'émissions atmosphériques. Un taux anormalement élevé de cancer des voix respiratoires et digestives est observé dans la région du Saguenay (Couture et al., 1983). On peut donc émettre l'hypothèse que ce taux élevé de cancer peut être influencé par la présence des HPA dans l'atmosphère. Un travail portant sur leur analyse dans ce milieu effectué conjointement à une étude épidémiologique permettrait de vérifier cette hypothèse.

BIBLIOGRAPHIE

- Alfheim, I., Hongslo, J., Møller, M., Ramdahl, T., Sortland, B., Wikstrøm, L. and Berggren, S. 1984. Air Pollution from aluminum smelting plants. II. The contribution from an aluminum smelting plant using the Söderberg process to polycyclic aromatic hydrocarbons and mutagens in ambient air. *Toxicol. Environ. Chem.* 8: 195-212.
- Aizenshtat, Z. 1973. Perylene and its geochemical significance. *Geochim. Cosmochim. Acta* 37: 559-567.
- Arcos, J.C. and Argus, M.F. 1974. Chemical induction of cancer: structural bases and biological mechanisms. Vol. II-A, Academic Press, New York, 387 p.
- Badger, G.M., Kimber, R.W.L. and Novotny, J. 1964. The formation of aromatic hydrocarbons at high temperatures from 300 to 900°C at 50°C intervals. *Aust. J. Chem.* 17: 778-786.
- Barbeau, C., Bougie, R. et Côté, J.-E. 1981. Variations spatiales et temporelles du césum-137 et du carbone dans des sédiments du fjord du Saguenay. *Can. J. Earth Sci.* 18(6): 1004-1011.
- Bieri, R.H., Cueman, M.K., Smith, C.L. and Su, C.-W. 1979. Polynuclear aromatic and polycyclic aliphatic hydrocarbons in sediments from the atlantic outer continental shelf. In: *Recent advances in environmental analysis*. Frei, R.W., Ed.. Gordon and Breach Science Publishers, New York, pp. 319-336.
- Bjørseth, A. and Lunde, G. 1977. Analysis of the polycyclic aromatic hydrocarbon content of airborne particulate pollutants in a Söderberg paste plant. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 38: 224-228.
- Bjørseth, A., Bjørseth, O. and Fjeldstad, P.E. 1978a. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the work atmosphere I. Determination in an aluminium reduction plant. *Scand. J. Work Environ. Health* 4: 212-223.
- Bjørseth, A., Bjørseth, O. and Fjeldstad P.E. 1978b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the work atmosphere. *Scan. J. Work Environ. Health* 4: 224-236.
- Bjørseth, A. and Eklund, G. 1979. Analysis for polynuclear aromatic hydrocarbons in working atmospheres by computerized gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 105: 119-128.
- Bjørseth, A., Knutzen, J. and Skei, J. 1979. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels from Saudafjord, W. Norway, by glass capillary gas chromatography. *Sci. Total Environ.* 13: 71-86.

- Bjørseth, A., Bjørseth, O. and Fjeldstad, P.E. 1981. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the work atmosphere. Determination of area-specific concentrations and job-specific exposure in a vertical pin Söderberg aluminum plant. *Scand. J. Work Environ. Health* 7: 223-232.
- Blumer, M. 1957. Removal of elemental sulfur from hydrocarbon fractions. *Anal. Chem.* 29: 1039.
- Blumer, M. 1975. Curtisite, idrialite and pendletonite, polycyclic aromatic hydrocarbons minerals: their composition and origin. *Chem. Geol.* 16: 245-256.
- Brassell, S.C., Comet, P.A., Eglinton, G., McEvoy, J., Maxwell, J.R., Quirke, J.M.E. and Volkman, J.K. 1980. Preliminary lipid analyses of cores 14, 18 and 28 from Deep Sea Drilling Project hole 416A. In: Initial reports of the Deep Sea Drilling Project, Volume L, Funchal, Madeira Islands to Funchal, Madeira Islands, September-November 1976, National Science Foundation pp. 647-664
- Brown, F.S., Baedecker, M.J., Nissenbaum, A. and Kaplan, I.R. 1972. Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia -III. Changes in organic constituents of sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36: 1185-1203.
- Callahan, M.A., Slimak, M.W., Gabel, N.W., May, I.P. and Fowler, C.F., 1979. Water-related environmental fate of 129 priority pollutants. Volume II: Halogenated aliphatic hydrocarbons, halogenated ethers, monocyclic aromatics, phthalate esters, polycyclic aromatic hydrocarbons, nitrosamines, and miscellaneous compounds. Versag Inc., Springfield, VA, chap. 95-98.
- Cavalieri, E., Roth, R., Rogan, E., Grandjean, C. and Althoff, J. 1978. Mechanisms of tumor initiation by polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Carcinogenesis*. Vol. 3. Polynuclear aromatic hydrocarbons. P.W. Jones and R.I. Freudenthal Eds. Raven Press, New York, pp. 273-284.
- Connell, D.W. 1982. An approximate petroleum hydrocarbon budget for the Hudson Raritan Estuary, New York. *Mar. Pollut. Bull.* 13: 89.
- Connell, D.W. and Miller, G.J. 1984. Chemistry and ecotoxicology of pollution. John Wiley and Sons, New York, p. 27.
- Cossa, D., Picard-Bérubé, M. and Gouygou J.-P. 1983. PAH in mussels from the Estuary and northwestern Gulf of St-Lawrence, Canada. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 31: 41-47.
- Couture, R., Otis, J.-C. et Ruel, G. 1983. Survol des particularités socio-sanitaires de la région du Saguenay-Lac St-Jean-Chibougamau. Présenté au colloque du réseau régional des établissements de santé et des services sociaux 1983, Chicoutimi, 61 p.

- Cretney, W.J., Wong, C.S., Macdonald, R.W., Erickson, P.E. and Fowler, B. R. 1982. Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and age-dated cores from Kitimat Arm, Douglas Channel and adjoining waterways. *Can. Tech. Rep. Hydrogr. Ocean Sci.* 18: 162-195.
- D'Anglejan, B.F. 1970. Studies on particulate suspended matter in the Gulf of St-Lawrence. *MS Rep. Mar. Sci. Center McGill Univ.* 17: 51p.
- Drainville, G. 1968. Le fjord du Saguenay: 1. Contribution à l'océanographie. *Nat. Can.* 95(4): 809-855.
- Dufour, J. 1981. L'eau en Sagamie. Dans: *Stratégies de conservation de l'eau en Sagamie*, Cahiers de l'ACFAS No. 8: 15-25.
- Dunn, B.P. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments, bivalves, and seaweeds: analysis by highpressure liquid chromatography. In: *Polynuclear aromatic hydrocarbons: fourth international symposium on analysis, chemistry, and biology*. Battelle Press, Columbus, Ohio, pp. 367-377.
- Grimmer, G. and Böhnke, H. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbon profile analysis of high-protein foods, oils, and fats by gas chromatography. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 58(4): 725-733.
- Gschwend, P.M. and Hites, R.A. 1981. Fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons to marine and lacustrine sediments in the northeastern United States. *Geochim. Cosmochim Acta* 45: 2359-2367.
- Gschwend, P.M., Chen, P.H. and Hites, R.A. 1983. On the formation of perylene in recent sediments : kinetic models. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47: 2115-2119.
- Hase, A. and Hites, R.A. 1976. On the origin of polycyclic aromatic hydrocarbons in the aqueous environment. In: *Identification and analysis of organic pollutants in water*. L.H. Keith Ed.. Ann Arbor Science, pp. 205-214.
- Hertz, H.S., May, W.E., Wise, S.A. and Chesler, S.N. 1978. Trace organic analysis. *Anal. Chem.* 50(4): 428A-436A.
- Hites, R.A. and Biemann, W.G. 1975. Identification of specific organic compounds in a highly anoxic sediment by GC/MS and HRMS. *Adv. Chem. Ser.* 147: 188-201.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E. and Farrington, J.W. 1977. Sedimentary polycyclic aromatic hydrocarbons: the historical record. *Science* 198: 829-831.
- Hites, R.A., Laflamme, R.E., Windsor Jr, J.G., Farrington J.W. and Deuser, W.G. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in an anoxic sediment core from the Pettaquamscutt River (Rhode Island, USA). *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 873-878.

- Hites, R.A. 1981. Sources and fates of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons. ACS Symp. Ser. 167: 187-196.
- Jerina, D.M., Lehr, R., Schaeffer-Ridder, M., Yagi, H., Karle, J.M., Thakker, D.R., Wood, A.W., Lu, A.Y.H., Ryan, D., West, S., Levin, W. and Cooney, A.H. 1977. Bay-region epoxides of dihydro-diois: a concept explaining the mutagenic and carcinogenic activity of benzo[a]pyrene and benzo[a]anthracene. In: Origins of human cancer: Cold Spring Harbor conference on cell proliferation. 4: 639-658.
- Jewell, D.M., Ruberto, R.G. and Davis, B.E. 1972. Systematic approach to the study of aromatic hydrocarbons in heavy distillates and residues by elution adsorption chromatography. Anal. Chem. 44: 2318.
- Laflamme, R.E. and Hites, R.A. 1978. The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments. Geochim. Cosmochim. Acta 42: 289-303.
- LaRochelle, P. 1974. Rapport de synthèse des études de la coulée d'argile de Saint-Jean-Vianney. Ministère des Richesses Naturelles, Gouvernement du Québec, Québec, 75 p.
- Larsson, B. and Sahlberg, G. 1982. Polycyclic aromatic hydrocarbons in lettuce. Influence of a highway and an aluminium smelter. In: Polynuclear aromatic hydrocarbons: physical and biological chemistry. Cooke, M., Dennis, A.J. and Fisher, G.L., Eds. International symposium, 6 th, 1981, Battelle Press, Columbus, Ohio, pp. 417-426.
- Leclerc, A. 1984. Datation approximative de carotte de sédiment. Présenté au Deuxième symposium sur l'océanographie de l'estuaire du St-Laurent, GIROQ, Université Laval.
- Lee, M.L. and Hites, R.A. 1976. Characterization of sulfur-containing polycyclic aromatic compounds in carbon black. Anal. Chem. 48: 1890-1893.
- Lee, M.L., Prado, G.P., Howard, J.B. and Hites, R.A. 1977. Source identification of urban airborne polycyclic aromatic hydrocarbons by GC/MS and HRMS. Biomed. Mass. Spec. 4: 182-196.
- Loring, D.H. and Rantala, R.T.T. 1977. Geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. Can. Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. No. 700, 58 p.
- Lunde, G. and Björseth, A. 1977. Polycyclic aromatic hydrocarbons in long-range transported aerosols. Nature (London) 268: 518-519.

- McGinnes, P.R. and Snoeyink, V.L. 1974. Determination of the fate of polynuclear aromatic hydrocarbons in natural water systems. Res. Rep. Univ. Ill., Urbana-Champaign. Water Resour. Cent. No. 80, 56 p.
- Mackay, D. and Shiu, W.Y. 1977. Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. J. Chem. Eng. Data 22(4): 399-402.
- McMahon, C.K. and Tsoukalas, S.N. 1978. Polynuclear aromatic hydrocarbons in forest fire smoke. In: Carcinogenesis. Vol. 3. Polynuclear aromatic hydrocarbons. Jones, P.W. and Freudenthal, R.I., Eds. Raven Press, New York. pp. 61-73.
- Matsushima, H. 1982. Distribution and association form of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from Tokyo Bay. Agric. Biol. Chem. 46(6): 1489-1494.
- May, W.E. 1980. The solubility behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous systems. In: Petroleum in the marine environment. Petrakis, L. and Weiss, F.T., Eds. Advances in chemistry series, No. 185, pp. 143-192.
- Mille, G., Chen, J.Y. and Dou, H.J.M. 1982. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Mediterranean coastal sediments. Int. J. Environ. Anal. Chem. 11: 295-304.
- Natusch, D.F.S. and Tomkins, B.A. 1978. Theoretical consideration of the adsorption of polynuclear aromatic hydrocarbon vapor onto fly ash in a coal-fired power plant. In: Carcinogenesis, Vol. 3. Polynuclear aromatic hydrocarbons. Jones, P.W. and Freudenthal R.I., Eds. Raven Press, New York, pp. 145-153.
- Obana, H., Hori, S. and Kashimoto, T. 1981. Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in marine samples by high-performance liquid chromatography. Bull. Environ. contam. Toxicol. 26: 613-620.
- Orr, W.L. and Grady, J.R. 1967. Perylene in basin sediments off southern California. Geochim. Cosmochim. Acta 31: 1201-1209.
- Palmork, K.H., Wilhelmsen, S. and Neppelberg, T. 1973. Report on the contribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to the marine environment from different industries. International Council for the Exploration of the Sea, C.M. 1973/E: 33.
- Picard-Bérubé, M., Cossa, D. and Piuze, J. 1983. Teneurs en benzo 3,4 pyrène chez Mytilus edulis L. de l'estuaire et du golfe du St-Laurent. Mar. Environ. Res. 10: 63-71.
- Pocklington, R. and Leonard, J.D. 1979. Terrigenous organic matter in sediments of the St. Lawrence estuary and the Saguenay fjord. J. Fish. Res. Board Can. 36: 1250-1255.

- Poutanen, E.-L., Räisänen, S. and Lindberg, J.J. 1981. Determination of some aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments of the Baltic sea. *Chemosphere* 10(4): 347-354.
- Primeau, S. et Goulet, M. 1983. Résultats d'échantillonnage de l'eau et des sédiments de la Baie des Ha! Ha!. Service de la Qualité des Eaux, Ministère de l'Environnement, Québec, No. 83-19, 56 p.
- Ramdahl, T. 1981. Sources and emission factors of polycyclic aromatic hydrocarbons. Presented at OECD workshop on polycyclic aromatic hydrocarbons. Paris, october 1981. 27 p.
- Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., Rhead, M.M. and Brown, L. 1982. Aquatic distribution and heterotrophic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the Tamar estuary. *Estuarine Coastal Shelf Sci.* 14: 369-389.
- Schmeltz, I. and Hoffmann, D. 1976. Formation of PAH from combustion of organic matter. In: *Carcinogenesis*, Vol. 1. Polynuclear aromatic hydrocarbons: chemistry, metabolism, and carcinogenesis. Freudenthal, R.I. and Jones, P.W., Eds. Raven Press, New York, pp. 225-239.
- Schmeltz, I., Task, J., Hilfrich, J., Hirota, N., Hoffman, D. and Wynder, E.L. 1978. Bioassays of naphtalene and alkynapthalenes for co-carcinogenic activity: relation to tobacco co-carcinogenesis. In: *Carcinogenesis*, Vol. 3. Polynuclear aromatic hydrocarbons. Jones, P.W. and Freudenthal, R.I., Eds. Raven Press, New York, pp. 47-60.
- Shinohara, R., Koga, M., Kido, A., Eto, S., Tabata, T., Hori, T. and Akiyama, T. 1980. Presence and behavior of organic pollutants in an aqueous environment surrounded by an industrialized area. *Environ. Int.* 4: 163-174.
- Sholkovitz, E.R. 1976. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40: 831-845.
- Smith, J.N. and Walton, A. 1980. Sediment accumulation rates and geochronologies measured in the Saguenay fjord using the Pb-210 dating method. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 225-240.
- Southworth, G.R. 1979. The role of volatilization in removing polycyclic aromatic hydrocarbons from aquatic environment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 21: 507-514.
- Tan, Y.L. and Heit, M. 1980. Analysis of polynuclear aromatic hydrocarbons in sediment cores from two remote Adirondack lakes by high resolution gas chromatography/mass spectrometry. Presented at the fifth international symposium on Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Columbus, OH, october 28-30, 1980, 16 p.

- Tan, Y.L. and Heit, M. 1981. Biogenic and abiogenic polynuclear aromatic hydrocarbons in sediments from two remote Adirondack lakes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45: 2267-2279.
- Tissier, M.J. and Saliot, A. 1983. Pyrolytic and naturally occurring PAH in the marine environment. In: *Advances in organic geochemistry 1981*. Bjoroy, M. Ed. John Wiley and Sons Ltd, New York, pp. 268-278.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C., Giger, W., Boon, J.J. and de Leeuw, J.W. 1979. Perylene in sediments from the Namibian shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 1141-1144.
- Wakeham, S.G., Schaffner, C. and Giger, W. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons in recent lake sediments I. Compounds having anthropogenic origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 44: 403-413.
- Walkley, A. 1947. A critical examination of a rapid method for determining organic carbon in soil. *Soil Sci.* 63: 251-263.
- Windsor, J.G.Jr and Hites, R.A. 1979. Polycyclic aromatic hydrocarbons in Gulf of Maine sediments and Nova Scotia Soils. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43: 27-33.
- Youngblood, W.W. and Blumer, M. 1975. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: homologous series in soils and recent marine sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39: 1303-1314.
- Zedeck, M. 1980. Polycyclic aromatic hydrocarbons. A review. *J. Environ. Pathol. Toxicol.* 3: 537-567.
- Zepp, R.G. and Schlotzhauer, P.F. 1979. Photoreactivity of selected aromatic hydrocarbons in water. In: *Polynuclear aromatic hydrocarbons. 3rd international symposium on chemistry and biology-carcinogenesis and mutagenesis*. Jones, P.W. and Leber, P., Eds. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Michigan, pp. 141-158.