

4.2.2. Dépôts atmosphériques en Polluants Organiques Persistants (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Polychlorobiphényles) et en phtalates

M-J Teil, D. Ollivon, M. Blanchard, B. Garban, et M. Chevreuil
*Laboratoire Hydrologie et Environnement – Ecole Pratique des Hautes Etudes,
UMR Sisyphe 7619, Université Pierre et Marie Curie, Paris*

PIREN-Rapport-Atmosphere-Teil-422-2003-03-11.doc

4.2.2. Dépôts atmosphériques en Polluants Organiques Persistants (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, Polychlorobiphényles) et en phtalates.....	1
1. Introduction.....	1
2. Matériel et Méthodes.....	1
3. Résultats – Discussion.....	2
3.1. Conditions météorologiques.....	2
3.2. HAP.....	3
3.3. PCB.....	5
3.4. Phtalates.....	8
4. Conclusions - Perspectives.....	9
5. Bibliographie.....	10

1. Introduction

Le compartiment atmosphérique joue un rôle prépondérant dans le transport et le devenir des polluants organiques persistants (POP). Du fait de leur grande stabilité et de leur propension à s'accumuler dans les tissus des organismes vivants, ces composés sont parmi les groupes chimiques présents dans l'environnement, les plus dangereux pour la santé humaine.

Dans l'air, ils coexistent dans la phase gazeuse et particulaire et suivent de longs cycles entre l'atmosphère et la surface de la terre. Des processus de volatilisation et de déposition par différentes voies : pluie, retombées sèches, dépôt gazeux en particulier sur les océans se produisent simultanément. Ces mécanismes dépendent de plusieurs facteurs incluant les vents, la température de l'air et les propriétés physico-chimiques des POP, en particulier leur pression de vapeur, leur constante de Henry et leur solubilité dans l'eau.

La pluie est une voie majeure de déposition aussi bien en zone continentale qu'en zone océanique (Garban et al., 2002¹). Aussi, nous avons poursuivi l'étude de l'évolution de différents POP : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polychlorobiphényles (PCB), sur une transversale à l'échelle du Nord de la France, afin de préciser les flux atmosphériques et les processus de transfert et de dépôt. Une nouvelle famille de produits, les phtalates, complète l'étude à Paris.

2. Matériel et Méthodes

5 sites équipés de collecteurs de pluies ont été échantillonnés bi-mensuellement de février 2001 à mars 2002 : 1 site côtier rural (Pleumeur), 2 sites urbains (Evreux, Paris), 1 site périurbain d'agriculture intensive (Coulommiers) et 1 site continental rural (Eclaron situé à proximité du Lac du Der), permettant ainsi l'étude des dépôts atmosphériques totaux sur une transversale à l'échelle du nord de la France (Figure 1). Le site vosgien d'Abreschviller, très excentré du bassin versant de la Seine a été remplacé par le site d'Evreux, situé à une centaine de km à l'ouest de Paris. Les échantillons bimensuels ont été extraits extemporanément et pondérés en fonction de la pluviométrie

afin d'obtenir un extrait mensuel, sur lesquels a été extrait et analysé HAP et PCB (Ollivon *et al.*, 2002; Teil *et al.*, 1998).

Par ailleurs, un préleveur d'air a été installé à Paris afin d'étudier les concentrations et la distribution des PCB entre phase gazeuse et phase particulaire de l'air. Les échantillons d'air ont été prélevés sur une période allant du 4 mars au 16 septembre 2002. Pour une première approche, les phtalates ont également été analysés sur certains de ces échantillons.

Les PCB ont été exprimés soit en Σ 7 PCB (somme des 7 congénères de la directive européenne : PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180), soit en équivalents Aroclor. En ce qui concerne les phtalates, 6 composés ont été recherchés : le di-méthyl phtalate : DMP, le di-éthyl phtalate : DEP, le butyl-benzyl-phtalate : BBP, le di-n-butyl-phtalate : DnBP, le di-éthyl/hexyl- phtalate : DEHP et le di n-octyl phtalate : DnOP. Les analyses ont été réalisées par CPG à haute résolution.

Les HAP exprimés par la Σ 6 HAP (somme des 6 composés de la directive européenne: fluoranthène - flu, benzo(a)pyrène - bap, benzo(b)fluoranthène – bbf, benzo(k)fluoranthène – bkf, benzo(ghi)perylene – bgp and indeno(1,2,3-cd)pyrène – ind) et par la Σ 14 HAP (polluants prioritaires de l'Environmental Protection Agency, sans le naphthalène et l'acénaphthylène) sont analysés en HPLC. Dans la liste des HAP retenus par l'EPA, on recense 16 HAP qui incluent en addition des HAP préalablement mentionnés, le naphthalène (nap), l'acénaphthylène (acl), l'acénaphthène (ace), le fluorène (fl), le phenanthrene (phe), l'anthracène (ant), le pyrène (pyr), le chrysène (chr), le benzo(a)anthracène (baa) et le dibenzo(ah)anthracène (dba): naphthalène, acénaphthylène, acénaphthène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, dibenz(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylene, indeno(1,2,3-cd)pyrène.

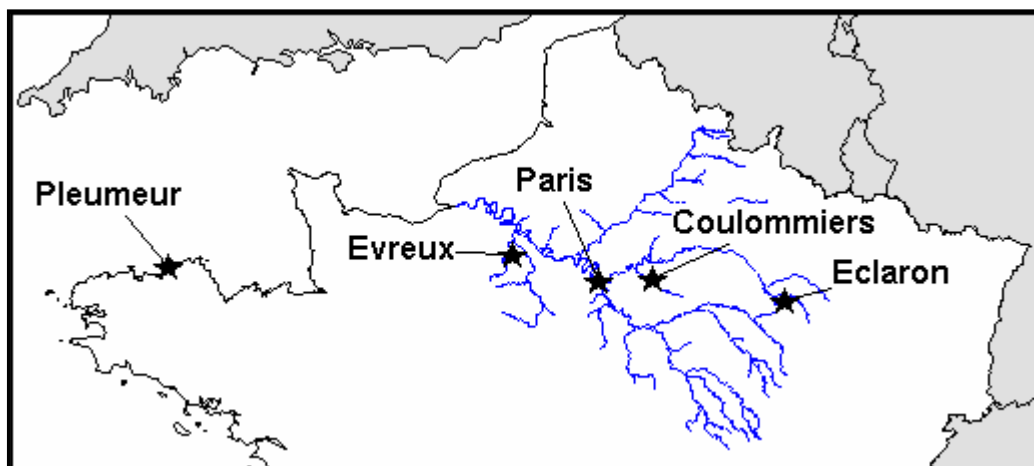


Figure 1 : Localisation des points de prélèvement des retombées atmosphériques totales

3. Résultats – Discussion

3.1. Conditions météorologiques

La campagne d'échantillonnage s'est déroulée du 5 février 2001 au 24 février 2002 pour l'ensemble des sites, sauf à Evreux, où les collectes ont commencé le 5 mars 2001. Les conditions météorologiques sont résumées dans le Tableau 1, et comparées à celles de la campagne précédente.

La pluviométrie à Coulommiers a été 20% plus importante lors de la seconde campagne d'étude alors qu'elle était 20% plus faible sur le site côtier de Pleumeur.

La température moyenne à Paris au cours de cette deuxième campagne était supérieure de 0.56°C à celle de la première, la différence étant plus marquée pour la période automne – hiver (+

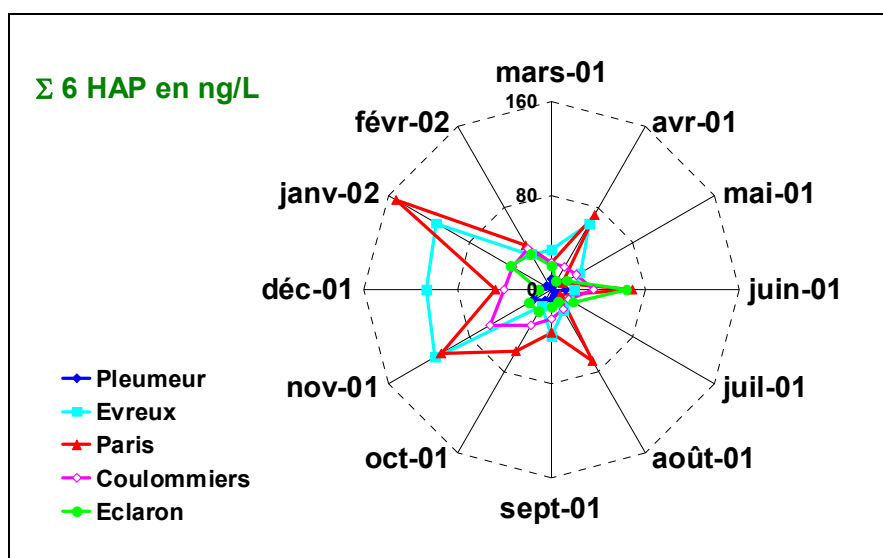
0.83°C). Pour cette dernière, l'ensoleillement était également supérieur de 19 %. A Pleumeur et à Coulommiers, l'hiver 2001-2002 a également été plus doux, respectivement 0.49°C et 0.94 °C de plus en moyenne.

Tableau 1 – Paramètres météorologiques aux 5 sites

	Pleumeur	Evreux	Paris	Coulommiers	Eclaron
Pluviométrie mm (1/03/01-28/02/02)	802	699	849	1019	1047
Pluviométrie mm (18/10/99-8/10/00)	979		825	828	
Température moyenne °C : mars 01-fév 02⁽²⁾ / oct 99-sept 00⁽¹⁾	12.28 / 11.88		12.75 / 12.19	10.93 / 10.55	
T moy °C périodes oct – mars	10.1 ⁽²⁾ / 9.60 ⁽¹⁾		8.49 ⁽²⁾ / 7.66 ⁽¹⁾	6.69 ⁽²⁾ / 5.75 ⁽¹⁾	
T moy °C périodes avril – sept	14.5 ⁽²⁾ / 14.2 ⁽¹⁾		17.0 ⁽²⁾ / 16.7 ⁽¹⁾	15.2 ⁽²⁾ / 15.4 ⁽¹⁾	

3.2. HAP

Les HAP sont émis principalement lors de la combustion des combustibles fossiles et la contamination de l'atmosphère a été suivie par l'étude des retombées atmosphériques totales. Les émissions de HAP provenant en partie de la circulation automobile et du chauffage urbain, les zones urbanisées, comme Paris et Evreux, sont les plus contaminées, comme le montre la Figure 2. Les variations saisonnières y sont également beaucoup plus marquées. En janvier 2002, les concentrations en HAP des retombées atmosphériques totales à Paris étaient 30 fois supérieures à celles du site côtier de Pleumeur-Bodou (voir annexe A).



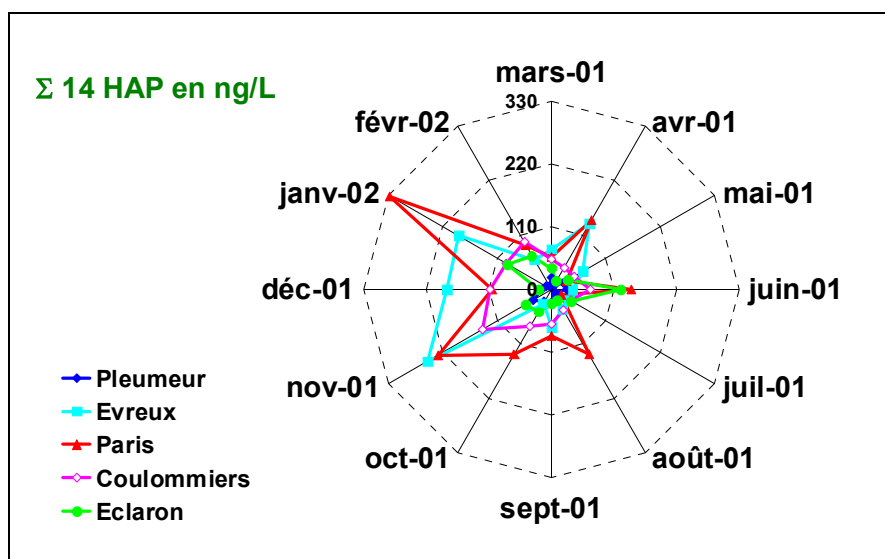


Figure 2 – Concentrations mensuelles en HAP ($\Sigma 6$ et $\Sigma 14$) dans les retombées atmosphériques totales

Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles décrites à Los Angeles et sa banlieue, en hiver, dans des sites identiques : 250 ng.L^{-1} , 35 ng.L^{-1} , 27 ng.L^{-1} en sites urbain, semi-rural et rural respectivement (Kawamura and Kaplan, 1986). En zone urbaine à différentes saisons, Leuenberger *et al.* (1988) ont observé en Suisse des concentrations de 210 ng.L^{-1} au printemps, 130 ng.L^{-1} en été, 590 ng.L^{-1} en hiver.

Comme nous l'avons rapporté précédemment, phénanthrène, fluoranthène, pyrène et chrysène sont les 4 composés prédominants (Tableau 2). Mais aux sites d'Evreux et Eclaron, le benzo(b)fluoranthène est en forte proportion et du même ordre de grandeur que le chrysène (environ 10 %). L'abondance de ces 2 HAP est caractéristique des émissions automobiles (Khalili *et al.*, 1995). Les 6 HAP cancérogènes (dont le benzo(b)fluoranthène) constituent de 11.6 à 38 % du total.

Tableau 2 – Répartition des HAP par rapport à $\Sigma 14$

	Pleumeur	Evreux	Paris	Coulommiers	Eclaron
% des 4 HAP majoritaires	57.8 - 76.3	49.4 - 71	56 - 80.3	54.8 - 73.6	43.4 - 74.6
% des 6 HAP carcinogènes	11.6 - 28	18.3 - 37	16 - 33.6	15.9 - 32.6	7.9 - 38

Bien que les concentrations à Coulommiers, site périurbain, soient environ 2 fois plus faibles qu'à Paris, la pluviométrie très élevée cette année y entraîne des flux de HAP équivalents à ceux mesurés à Paris (Tableau 3). Pour des hauteurs de précipitations voisines, du 1^{er} mars 2001 au 28 février 2002 (802mm à Pleumeur et 849 mm à Paris), le flux annuel à Paris a été 5 fois plus fort qu'à Pleumeur.

Tableau 3 – Flux comparés de HAP dans les retombées atmosphériques

	Pleumeur	Evreux	Paris	Coulommiers	Eclaron
Flux de HAP ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)					
Du 5/03/01 au 25/02/02					
$\Sigma 14$ HAP	13	56	66	65	42
$\Sigma 6$ HAP	5.8	29	31	29	21
Flux de HAP ($\mu\text{g.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$)					
Du 18/10/99 au 8/10/00					
$\Sigma 14$ HAP	52		227	91	59
$\Sigma 6$ HAP	16		104	31	20

Les flux annuels mesurés en 2001-2002 sont plus faibles que ceux estimés en 1999-2000 (Garban *et al.*, 2002²; Ollivon *et al.*, 2002). Les différences de température et d'ensoleillement ne sont pas suffisantes pour expliquer cette tendance, en particulier à Paris. Nous avons donc comparé les flux mensuels de chaque période d'étude avec les conditions pluviométriques correspondantes (Figure 3).

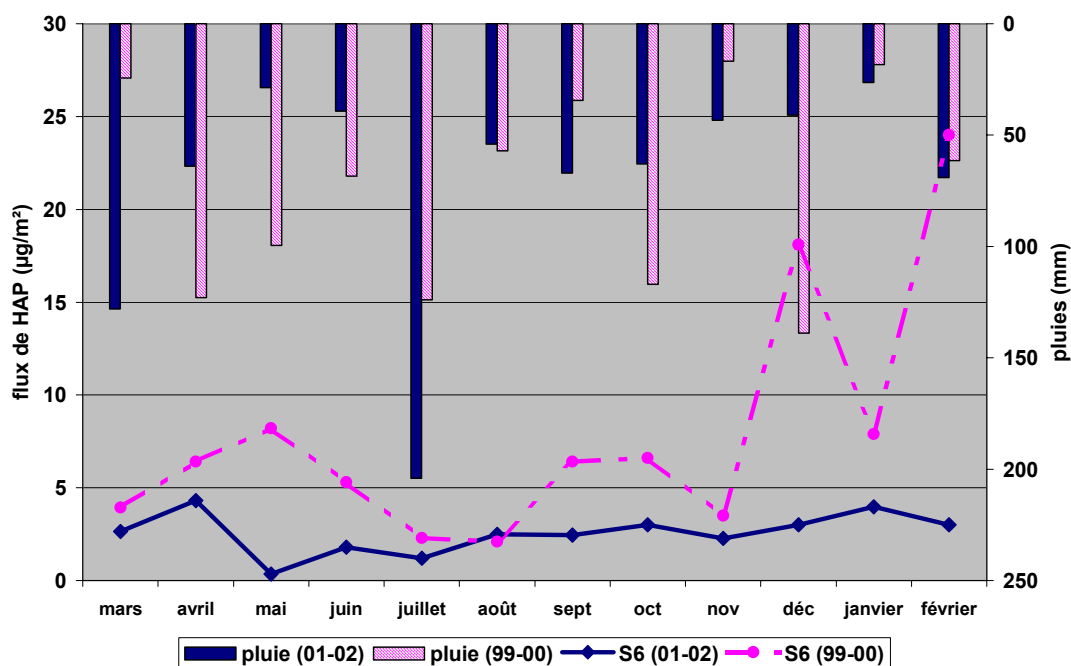


Figure 3 – Flux mensuels de HAP à Paris et pluviométries correspondantes

Il semble que la conjonction de phénomènes météorologiques extrêmes et ponctuels éclaire mieux l'évolution observée :

- pluies abondantes en mars et juillet 2001 qui représentent à elles seules 39% de la pluviométrie de la période, sans lesquelles la pluviométrie aurait été globalement inférieure à celle de l'année 99-00. Elles n'ont cependant pas eu de répercussion notable sur les flux, au contraire de la violente tempête de décembre 99.
- températures plus douces pendant les mois hivernaux : plus d'un degré d'écart en moyenne au cœur de l'hiver, qui pourrait ainsi contribuer à la diminution des émissions par le chauffage urbain.

Les plus faibles flux journaliers mesurés ($20 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) sont de l'ordre de grandeur des flux observés dans les sites peu ou pas anthropisés (Carrera *et al.*, 2001) et les plus forts ($426 \text{ ng.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$) sont représentatifs des sites "rurbains" en Europe (OSPAR, 2001).

3.3. PCB

L'étude des concentrations de PCB (exprimées en $\Sigma 7$ congénères et en équivalents Aroclor) montre que les retombées atmosphériques du site côtier de Pleumeur sont en moyenne 2.7 fois moins contaminées que celles des sites urbains et périurbains. Le fait que les retombées au site rural d'Eclaron soient 2 fois plus polluées que celles du site de Pleumeur, traduit une influence continentale croissante (Figure 4). Les valeurs rencontrées à Pleumeur correspondent au bruit de fond et varient de 0.8 à 8 ng L^{-1} . Nos résultats sont comparables à ceux de la littérature. Les valeurs de Pleumeur sont du même ordre que celles rencontrées dans une zone rurale des USA (6 ng L^{-1}) (Dickut and Gustafson, 1995) et dans la baie de Galveston dans le golfe du Mexique (USA) qui varient de 0.05 à 3.3 ng L^{-1} (Park et al., 2001). Dans une zone rurale de prairies, loin de sources de PCB, Rawn et al. (1998) ont mesuré des concentrations de 0.09 à 9.7 ng L^{-1} dans les précipitations. Offenberget Baker (1997) ont rapporté des concentrations de PCB totaux de 4 à 189 ng L^{-1} à Chicago au cours de 3 épisodes orageux estivaux. De plus, nos concentrations sont plus élevées de décembre à juin en zone continentale.

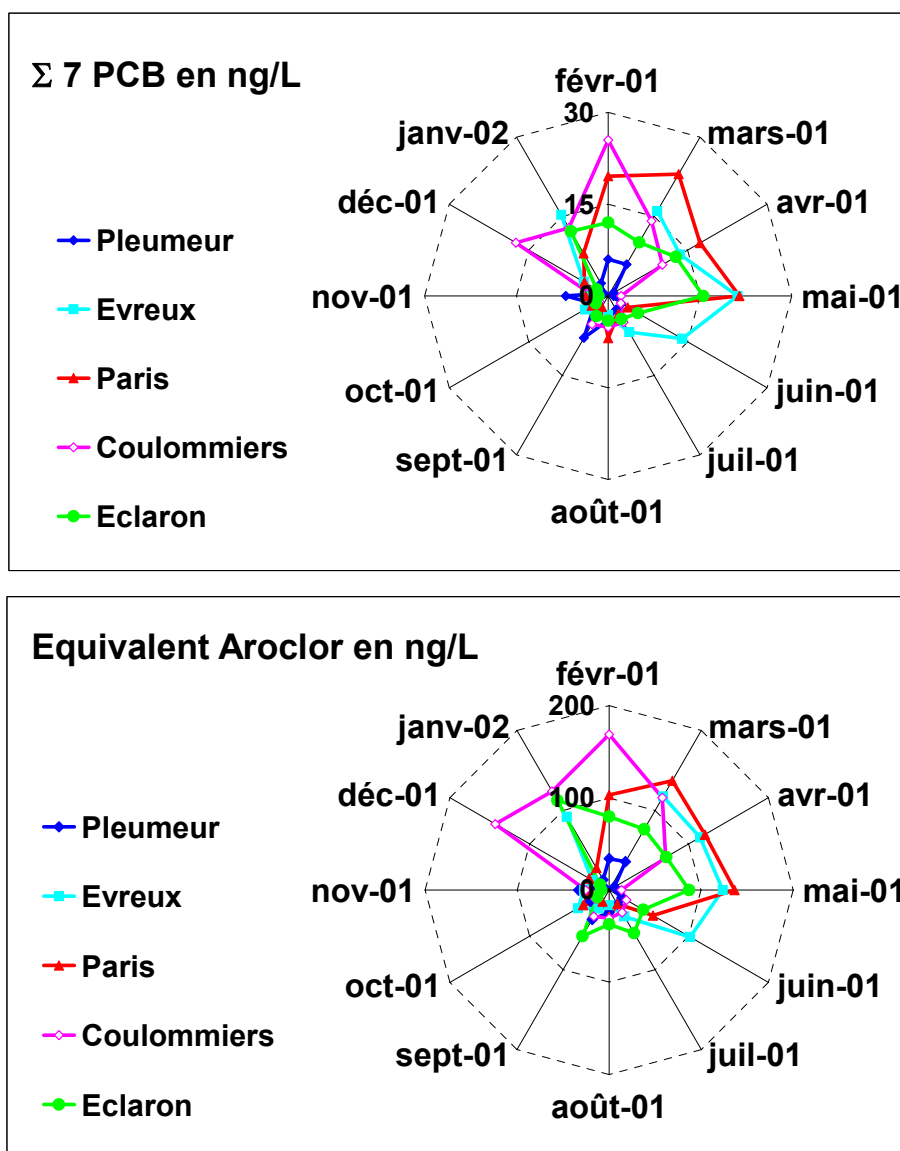


Figure 4: Concentrations mensuelles en PCB (Σ de 7 congénères et équivalents Aroclor) dans les retombées atmosphériques totales

Les dépôts annuels mesurés à partir des concentrations d'échantillons mensuels et des hauteurs de précipitations correspondantes ont été particulièrement élevés à Coulommiers et à Eclaron où la pluviosité est la plus forte (Tableau 4). Les dépôts mesurés à Pleumeur sont très comparables à des dépôts de PCB apportés par la pluie dans la baie de Corpus Christi (zone estuarienne du texas - USA) de $3.93 \mu\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$ rapportés par Park *et al.* (2002).

Tableau 4 : Dépôts annuels de PCB aux 5 sites par les dépôts atmosphériques totaux

$\mu\text{g}/\text{m}^2/\text{an}$	Pleumeur	Evreux	Paris	Coulommiers	Eclaron
Pluviométrie mm					
du 01/02/01 au 31/01/02	800	610	813	994	972
Σ 7 congénères	2.8	6.2	7.2	8.2	6.8
Aroclor équivalents	17.2	41.6	43.8	62.5	52.2

La comparaison des concentrations en PCB mesurées dans l'air et dans les dépôts atmosphériques totaux pour la période de mars à septembre 2002, avec nos résultats obtenus en 1993, montre des valeurs jusqu'à 10 fois plus faibles dans les dépôts, alors que pour la campagne d'étude de 1999-2000, les valeurs étaient de même niveau. Cette observation peut être en relation avec les

dispositions restrictives prises au cours des années 1970 (Figure 5). Cependant leur persistance est liée à leur très grande résistance physico-chimique et biologique et à des synthèses accidentelles.

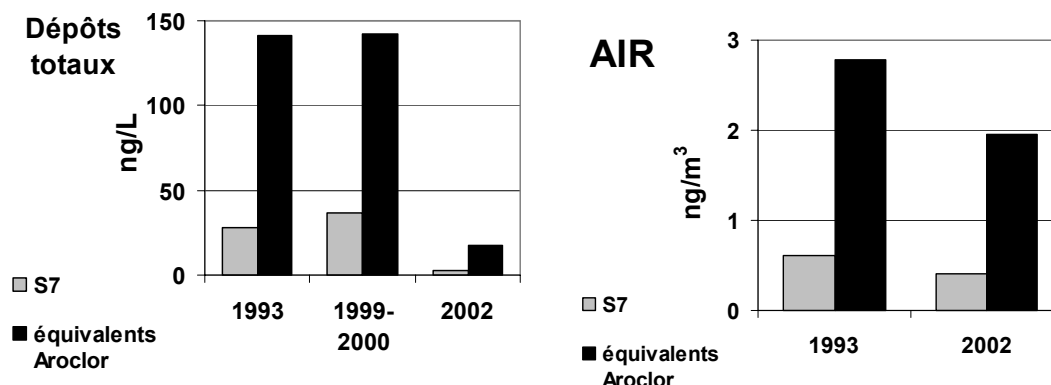


Figure 5 : Evolution des PCB dans les dépôts atmosphériques totaux et dans l'air (gaz+aérosols) à Paris

Dans l'air, on observe la même tendance et les concentrations ($\Sigma 7$ congénères) avoisinent 0.43 ng m^{-3} . Dans le bassin de la Méditerranée, la Crète présente des niveaux de concentrations dans l'air allant de 30 à 90 pg m^{-3} , exprimés en $\Sigma 7$ congénères, ce qui est considéré comme une valeur de référence minimale (Mandalakis et al., 2001). Nos valeurs sont encore, à l'heure actuelle, jusqu'à 15 fois plus fortes que ces valeurs de référence (Tableau 5). Des concentrations de 1.4 à 751 pg m^{-3} ont été rapportées pour une zone rurale de prairies au Canada (Rawn *et al.*, 1998) et de 54 à 375 pg m^{-3} dans une zone semi-rurale de Grande Bretagne (Lee and Jones, 1999).

Les concentrations moyennes ($n=13$) mesurées à Paris dans la phase gazeuse et la phase particulaire de l'air pour la période du 4 avril au 16 septembre 2002, sont présentées dans le Tableau 5. Bien que les particules soient présentes en faible quantité dans l'air (environ $25 \text{ }\mu\text{g}$ de particules par m^3 d'air filtré), la phase particulaire contient 10 % de l'ensemble des PCB.

Tableau 5 : Concentrations moyennes ($n=13$) des PCB ($\Sigma 7$ et Equivalents Aroclor) dans la phase gazeuse et les particules de l'air à Paris (mars à septembre 2002)

		$\Sigma 7$ congénères	Equivalents Aroclor
Phase gazeuse	ng/m^3	0.41	1.96
Particules	$\mu\text{g/g}$	0.80	5.44
Phase particulaire	ng/m^3	0.043	0.226
Air total	ng/m^3	0.43	2.20
Phase particulaire	%	10.1	10.3

Nous avons étudié plus précisément les modalités de répartition entre les phases gazeuse et particulaire de l'atmosphère de 7 congénères de degrés de chloration croissants. Quel que soit le degré de chloration considéré, la phase gazeuse de l'air est prépondérante (de 83 à 96 %) (Figure 6). De plus, la proportion de composés adsorbés sur les particules est davantage représentée par les PCB les plus chlorés ($n \text{ Cl} > 5$).

A partir d'échantillons de pluie recueillis dans un collecteur automatique « wet and dry » équipé d'un détecteur d'eau permettant l'ouverture du préleveur uniquement au moment de la pluie (société Eigenbrodt - Königsmoor) installé à Paris et des prélèvements d'air correspondants, nous avons étudié l'évolution des PCB au cours de deux événements pluvieux survenus pendant les périodes du 22-07 au 19-08 et du 19-08 au 16-09 2002.

Les émissions de micropolluants organiques dans l'air ambiant en phase particulaire et en phase vapeur peuvent être captées et solubilisées par les microgouttelettes constituant les masses

nuageuses (phénomène de "Rain in" ou d'entraînement nuageux). Le processus de contamination des gouttes de pluie lors de leur chute résulte à la fois de la capture des particules et de la dissolution de la phase gazeuse des composés présents dans l'atmosphère locale (phénomène de "Rain out"). Lors des précipitations, le dépôt humide des composés ou « Washout », résulte de la succession de ces deux étapes de contamination de la pluie. L'intensité du lessivage atmosphérique peut être évaluée à partir du coefficient de lessivage atmosphérique total expérimental W (sans dimension) qui est défini par le rapport des concentrations suivantes

$$W = \frac{\text{concentration dans la pluie (phase soluble + phase particulaire) ng m}^{-3}}{\text{concentration dans l'air (phase gazeuse + phase particulaire) ng m}^{-3}}$$

Ce coefficient de lessivage total est un méta paramètre qui ne permet pas d'évaluer l'importance respective de la dissolution des composés à l'état gazeux et de la capture des aérosols particulaires dans les gouttes d'eau. En absence de données sur la partition des composés dans l'eau de pluie, il permet d'une part, de hiérarchiser l'importance du transfert entre l'air et la pluie suivant les molécules et d'autre part de mettre en relation l'importance du lessivage avec des paramètres environnementaux (température, concentration en aérosols particulaires...).

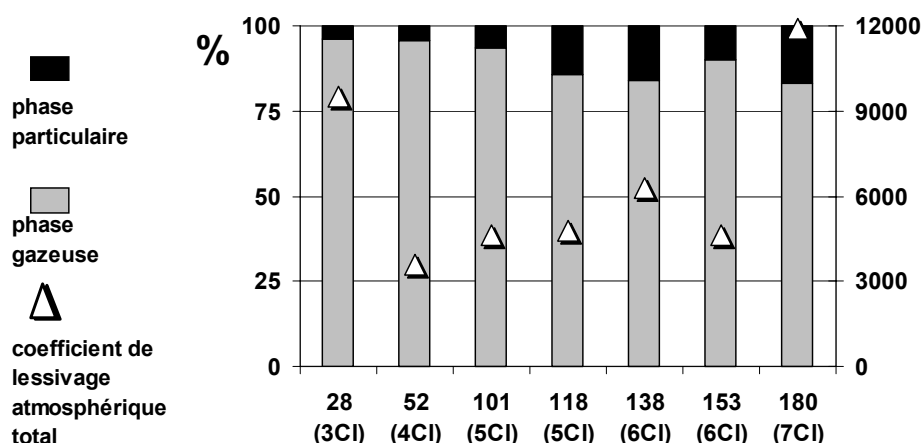


Figure 6 : Répartition entre phases gazeuse et particulaire et coefficient de partage des 7 congénères de la norme européenne en fonction de leur degré de chloration

Ce coefficient varie de 3 à $12 \cdot 10^3$ suivant les congénères (Figure 6). Des valeurs similaires ont été décrites dans la littérature (de 3 à $40 \cdot 10^3$ suivant les mélanges d'Aroclor considérés) (Duinker and Bouchertall, 1989). Ces valeurs qui sont relativement faibles en comparaison avec celles d'autres polluants, laissent penser que l'apport atmosphérique en PCB par les pluies résulte en grande partie de l'entraînement des particules. De plus, ces observations sont en relation avec la faible solubilité des PCB dans l'eau (de 1 ng L^{-1} à $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ suivant les congénères). Le PCB 28 a présenté une valeur de W anormalement élevée et cette étude préliminaire ($n=2$), devra être complétée en 2003.

3.4. Phtalates

Les premières mesures que nous avons effectuées à partir d'échantillons de dépôts atmosphériques totaux et d'échantillons d'air réalisés du 8 avril au 16 septembre 2002, montrent que le di-n-butyl-phtalate (DnBP) puis le di-ethyl-hexyl-phtalate (DEHP) sont les deux composés les plus abondants (Tableau 6). De plus, ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux rencontrés en Suède et en Atlantique Nord (Tableau 7).

Le DEHP semble moins présent notamment dans l'air : 22.5 ng m^{-3} contre 36.9 ng m^{-3} pour le DnBP, alors qu'il est le plus abondamment utilisé dans l'industrie des matières plastiques, ce qui pourrait être relié à la plus grande sensibilité à la photolyse décrite par Behnke *et al.* (1987) pour les

composés ayant les plus longues chaînes carbonées. Ces résultats préliminaires demandent à être confirmés.

Le di-n-octyl-phalate (DnOP) reste toujours le plus faiblement rencontré dans l'air comme dans les dépôts atmosphériques.

Tableau 6 : Concentrations moyennes de plusieurs phtalates dans les dépôts atmosphériques totaux et l'air à Paris de avril à septembre 2002

	Dépôts totaux ng/L n=3	Air ng/m ³ n=7
di-methyl-phthalate	47	7.6
di-ethyl-P	169	11.4
di-n-butyl-P (DnBP)	727	36.9
butyl-benzyl-P	17	3.7
di-ethyl/hexyl- P (DEHP)	704	22.5
di-n-octyl- P (DnOP)	7	0.7
Σ 6	1670	82.5

Les études des phtalates en France concernent essentiellement les eaux de surface (Lahoussine, 2000). Cette étude, publiée par l'AESN, ne nous permet pas d'effectuer de comparaison avec nos résultats sur l'air ambiant en milieu urbain. Nos premiers résultats concernant les eaux de surface du bassin versant de la Seine, indiquent des concentrations allant de 330 à 1340 ng.L⁻¹ pour le DEHP et de 153 à 809 ng.L⁻¹ pour le DnBP.

Ces résultats permettent de mettre en évidence que les 2 composés les plus abondants sont le DnBP et le DEHP et que le DnOP est présent seulement à l'état de traces dans les différents compartiments étudiés : eaux de surface et atmosphère.

Tableau 7 : Concentrations du DnBP et du DEHP dans l'air et la pluie en Europe

	DnBP	DEHP
ng/m ³ air		
Atlantique Nord - Giam et al., 1978	0.4-2.3	1.4-4.1
Suède - Thuren et Larsson 1990	0.3-50	0.3-77
ng.L ⁻¹ pluie		
Suède - Thuren et Larsson 1990	3-496	8-429

Les sources de phtalates sont multiples et permanentes, et leurs concentrations dans les retombées atmosphériques totales dépassent celles des HAP. Ainsi, les concentrations des phtalates en Σ 6 se sont élevées à 1670 ng.L⁻¹ dans les retombées atmosphériques totales à Paris et sont 5 fois plus fortes que celles des HAP en Σ 14 qui ont été de 327 ng.L⁻¹.

Malgré leur interdiction de nouvel emploi depuis 1986, les PCB sont encore présents dans notre environnement de par leur grande stabilité et la persistance de sources diffuses. Leur concentration en Σ 7 congénères ne dépasse cependant pas 25 ng.L⁻¹ dans les retombées atmosphériques totales.

Dans l'air, les concentrations totales en phtalates (Σ6) et en PCB (Σ 7) étaient de 82.5 ng m⁻³ et de 0.43 ng m⁻³, respectivement.

4. Conclusions - Perspectives

La distribution spatio-temporelle des dépôts de polluants organiques persistants dépend des variations hydroclimatiques et des activités anthropiques. Les retombées des sites urbains et péri-urbains sont les plus polluées.

Les deux cycles d'étude des précipitations d'Ouest en Est à la latitude de Paris, montrent que la région Ile-de-France constitue encore de nos jours un "Hot Spot" d'émission de POP "urbains" (HAP et PCB). Le deuxième cycle d'étude a été caractérisé par des concentrations et des flux de contaminants inférieurs à ceux de l'étude précédente (1999-2000), tant pour les HAP que pour les PCB. Cette chute ne peut s'expliquer par une réduction généralisée de toutes formes d'émission (volatilisation à partir du sol et combustion). La variabilité et la co-variation des facteurs hydroclimatiques (turbulence, humidité relative) interviennent de façon prépondérante dans la dispersion des polluants émis dans l'air.

Afin de mieux appréhender l'origine et l'évolution des dépôts, il faut envisager de développer sur des sites expérimentaux urbain et rural, une étude conjuguée des dépôts et du comportement atmosphérique des composés dans l'air ambiant et les retombées atmosphériques. La connaissance de la distribution des polluants entre la phase gazeuse et la phase particulaire de l'atmosphère et de l'importance relative de la phase soluble et de la phase particulaire des dépôts permettra de mieux appréhender la variabilité de la contamination des précipitations et des flux.

Ces recherches s'inscrivent dans une perspective d'amélioration des connaissances des modes de diffusion des toxiques à l'échelle du bassin versant de la Seine et à terme de modéliser ces transferts.

5. Bibliographie

- Behnke W., Nolting F., Zetzsch C ; 1987. An aerosol smog chamber for testing abiotic degradation. *Pestic. Sci. Biotechnol. Proc. of Sixth International Congress pesticide Chemistry*. R. Greenhalgh and T.R. Roberts Eds. Blackwell Publ., Oxford, UK, pp. 401-404.
- Carrera, G., Fernandez P., Vilanova, R.M. & Grimalt, J.O., 2001. Persistent organic pollutants in snow from European high mountain areas. *Atmospheric Environment* **35**, 245-254.
- Dickut R.M. and Gustafson K.E., 1995. Atmospheric inputs of selected polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to southern Chesapeake bay. *Marine Pol. Bul.* **30** : 385-396.
- Duinker J.C. and Bouchertall F., 1989. On the distribution of atmospheric polychlorinated biphenyl congeners between vapor phase, aerosols and rain. *Environ. Sci. Technol.* **23** : 57-62.
- Garban B., Ollivon D., Teil M.J., Blanchard M., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chesterikoff C., Hanselin L., Rolet J., Le Genti L. et Chevreuil M. Activités humaines et transferts de polluants organiques persistants (POP). Rapport de sythèse Piren-Seine 1998-2001, février 2002 34p.
- Garban, B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuil M., Ollivon D. 2002. Atmospheric bulk deposition of PAHs onto France : trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment*, **36**, 5395-5403.
- Giam C.S., Chan H.S., Neff G.S., Atlan E.L., 1978. Phtalate ester plasticizers: a new class of marine pollutants. *Science* 1999: 419-421.
- Khalili N.R., Scheff P.A., Holsen T.M., 1995 PAH source fingerprints for coke ovens, diesel and gasoline engines, highway tunnels, and wood combustion emissions. *Atmospheric Environment*, **29**, 533-542.
- Kawamura Kimitaka & Kaplan I. R., 1986 Organic compounds in the rainwater of Los Angeles. *Environmental Science and Technology*, **17**, 497-501.
- Lahoussine V., 2000. Contamination par des di-esters de l'acide phtalique (phtalates) dans l'environnement aquatique en Ile-de-France. Thème : l'alimentation en eau potable. Rapport d'Etude de l'Université de Paris-Sud, 46p.
- Lee, RC. and Jones, KC., 1999. The influence of meteorology and air masses on daily atmospheric PCB and PAH concentrations at a UK location. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 705-712.
- Leuenberger C., Czuczwa J., Heyerdahl E. and Giger W., 1988. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in urban rain, snow and fog. *Atmospheric Environment*, **22** (4), 695-705.
- Mandalakis M., Tsapakis M., and Stephanou E., 2001. Optimization and application of high resolution gas chromatography with ion trap tandem mass spectrometry to the determination of polychlorinated biphenyls in atmospheric aerosols. *J. Chromatography. A* **925** : 183-196.

- Offenberg, JH., and Baker, JE., 1997. Polychlorinated biphenyls in Chicago precipitation : enhanced wet deposition to near-shore lake Michigan. . *Environ. Sci. Technol.* **31**, 1534-1538.
- Ollivon, D., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Garban B., 2002. Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris (France). *Atmospheric Environment*, **36** (17), 2891-2900.
- OSPAR Commission 2001. Pilot study and intercomparison exercise on atmospheric inputs of PAHs. Convention for the protection of the marine environment of the North-East Atlantic, 36p. <http://www.ospar.org>
- ParkJ.S., Wade T.L., Sweet S., 2001. Atmospheric distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and deposition to Galveston Bay, Texas, USA. *Atmospheric Environment*, **35**: 3241-3249.
- ParkJ.S., Wade T.L., Sweet S., 2002. Atmospheric deposition of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides to Corpus Christi Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, **36**: 1707-1720.
- Rawn D.F.K., Halldorson T.H.J., Lawson B.D., Muir D.C.G., 1998. Polychlorinated biphenyls in a rural watershed in the southern prairie region of Canada. *Environmental Pollution* **102**: 77-90.
- Teil M.J., Blanchard M., Chesterikoff A., Chevreuil M., 1998. Transport mechanisms and fate of polychlorinated biphenyls in the Seine river (France) *The Science of the Total Environment* **218**, 103-112.
- Thuren A. and Larsson P., 1990. Phtalate esters in the swedish atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **24**, 554-559.

Annexe A

Concentrations et flux de HAP dans les dépôts atmosphériques totaux de février 2001 à février 2002

Pleumeur-Bodou

	4/2-18/2	18/2-28/2	28/2-1/4	2-29/4	30/4-29/5	29/5-8/7	8-23/7	23/7-20/8	20/8-4/10	29/10-26/11	26/11-31/12	31/12-28/01	28/01-24/02
T°C	9.02	6.30	9.20	9.60	11.8	15.0	15.9	17.7	16.0	10.8	7.80	8.20	10.0
ng/L													
total Σ 14 HAP	6.93	25.6	20.2	9.53	23.4	27.0	9.62	13.7	22.6	37.4	17.0	11.0	6.86
norme Σ 6 HAP	2.42	11.5	9.09	4.19	11.2	12.1	3.70	5.43	8.12	17.5	9.28	4.88	2.87
carcino	0.41	5.34	4.38	1.72	6.01	7.38	1.78	2.70	3.85	9.58	4.75	2.04	0.80
%carcino	6.0	20.8	21.6	18.1	25.7	27.3	18.5	19.7	17.1	25.6	28.0	18.5	11.6
Pluvio mm	59.0	27.6	166.4	95.8	47.4	28.6	43.6	39.2	40.2	17.2	90.8	59.8	80.2
ng/m ²													
flux /j Σ 14 HAP	29.2	70.7	102	32.6	39.6	18.4	30.0	19.2	20.1	23.0	44.1	23.5	19.6
flux /j Σ 6 HAP	10.2	31.6	45.8	14.3	18.9	8.30	11.5	7.6	7.3	10.8	24.1	10.4	8.2

Evreux

	5-19/03	19/3-2/4	2-30/4	30/4-14/5	28/5-25/6	25/6-9/7	9/7-6/8	3/9-1/10	1-29/10	29/10-24/11	24/11-3/12	3/12-31/12	31/12-28/01	28/01-25/02
T°C	9.4	9.1	8.2	12.5	15.4	19.8	18.2	13.1	14.3	6.3	6.4	2.1	4.8	7.4
ng/L														
total Σ 14 HAP	117	24.3	134	63.1	37.47	75.7	36.3	67.1	27.8	252	33.1	183	187	60.2
norme Σ 6 HAP	56.8	10.6	64.8	28.2	19.9	42.3	17.9	39.6	16.0	114	14.2	106	113	34.3
carcino	34.9	2.86	29.3	11.5	12.6	25.6	10.3	24.8	9.34	52.2	6.51	57.0	57.9	19.9
%carcino	29.8	11.7	21.9	18.3	33.7	33.8	28.3	37.0	33.6	20.7	19.7	31.1	31.0	33.0
Pluvio mm	51	69.6	52.6	20	24.2	20.8	58.4	78.6	50.4	33.4	36	37.6	29.6	79.6
ng/m ²														
flux /j Σ 14 HAP	426	121	252	90	32	112	76	188	50	300	170	246	197	171
flux /j Σ 6 HAP	20	53	122	40	17	63	37	111	29	137	73	143	119	98

Paris

	5/2-5/3	5/3-2/4	2/4-30/4	30/4-28/5	28/5-25/6	25/6-9/7	9/7-6/8	6-20/8	3/9-1/10	29/10-26/11	26/11-31/12	31/12-28/01	28/01-25/02
T°C	5.8	10.6	9.4	16.2	17.5	23.1	21.2	20.0	14.3	7.6	4.7	5.4	8.4
ng/l													
total Σ14 HAP	183	57.1	141	30.0	140	5.4	19.8	132	80.7	229	104	327	88.4
norme Σ 6 HAP	85.5	22.9	73.2	10.7	68.9	3.3	8.2	69.8	36.2	108	47.4	152	43.2
carcino	43.4	10.4	42.7	5.5	39.2	0.9	3.5	44.3	19.6	54.8	21.2	84.5	20.3
%carcino	23.6	18.2	30.3	18.4	28.0	16.0	17.4	33.6	24.3	23.9	20.4	25.9	22.9
Pluvio mm	42.5	115.3	59.0	33.6	26.0	140.8	91.8	35.8	67.8	29.6	55.0	26.2	69.6
ng/m ²													
flux/j Σ14 HAP	278	235	297	36	130	54	65	337	195	242	163	306	220
flux/j Σ 6 HAP	130	94	154	13	64	33	27	179	88	114	74	142	107

Coulommiers

	5-19/2	19/2-5/3	5/3-2/4	2-30/4	30/4-28/5	28/5-11/6	11/6-8/7	9-23/7	6/8-4/9	29/10-26/11	26/11-24/12	24/12-21/01	21/1-18/2	18/2-18/3
T°C	5.58	2.59	8.99	7.73	14.6	14.1	17.7	17	18.6	5.28	2.54	2.05	8.22	7.62
ng/L														
total Σ 14 HAP	35.4	117	52.2	44.8	45.6	110	26.7	38.4	40.7	139	108	91.5	95.4	26.0
norme Σ 6 HAP	14.6	62.2	23.0	22.0	24.6	58.7	13.2	16.4	19.7	60.3	40.1	38.1	40.7	11.9
carcino	6.57	31.0	10.9	11.1	13.5	35.9	8.06	9.70	11.8	30.5	17.1	16.0	20.7	4.84
%carcino	18.6	26.4	20.8	24.8	29.7	32.6	30.2	25.3	28.8	22.0	15.9	17.5	21.7	18.6
Pluvio mm	28	26.8	146.8	89.8	32.2	16.8	95	71.8	64.4	41.2	51	72.6	74.6	73.4
ng/m ²														
flux /j Σ 14 HAP	71	225	274	144	52	132	91	197	94	204	196	237	254	68
flux/j Σ 6 HAP	29	119	120	71	28	70	45	84	45	89	73	99	108	31

Eclaron

	5-20/2	19/2-5/3	5/3-2/4	2/4-30/4	30/4-28/5	28/5-25/6	25/6-9/7	9/7-6/8	6/8-3/9	22/10-19/11	19/11-03/12	03/12-31/12	01/01-28/01	28/01-25/02
ng/L														
total Σ 14 HAP	45.5	21.6	37.1	17.6	34.5	122	51.5	31.7	21.5	75.8	30.5	21.8	88.1	68.0
norme Σ 6 HAP	8.14	9.13	20.0	8.46	15.3	64.1	27.8	14.8	11.5	30.2	14.0	10.4	40.2	35.1
carcino	3.60	3.78	12.2	4.93	8.85	42.5	17.9	9.55	7.82	15.3	7.04	5.91	33.4	19.1
%carcino	7.9	17.5	32.8	28.1	25.7	34.9	34.8	30.1	36.4	20.2	23.1	27.2	38.0	28.1
Pluvio mm	22.2	14.2	129.7	137.6	59.1	29.9	36.8	94.9	46.3	50.1	58.8	56.0	45.8	107.3
ng/m²														
flux/ j Σ 14 HAP	72	22	172	86	73	130	135	108	36	136	128	44	144	261
flux/ j Σ 6 HAP	13	9	92	42	32	68	73	50	19	54	59	21	66	135

Annexe B

Concentrations et flux de PCB dans les dépôts atmosphériques totaux de février 2001 à février 2002

Pleumeur-Bodou

	4/2-28/2	28/2-1/4	2-29/4	30/4-27/5	29/5-8/7	8-23/7	23/7-20/8	20/8-4/10	04/10-28/10	29/10-26/11	26/11-31/12	31/12-28/01
T°C	7.66	9.20	9.60	11.8	15.0	15.9	17.7	16.0	14.73	10.8	7.80	8.20
ng/L												
norme Σ 7 PCB	5.98	5.95	1.02	0.89	2.51	2.56	3.92	7.92	2.51	6.94	0.82	2.35
Eq Aroclor	34.3	35.5	6.50	8.87	16.0	17.7	24.3	36.9	23.6	33.2	6.75	12.9
Pluvio mm	86.6	172.2	95.8	47	50.6	43.6	39.2	40.2	71.6	17.2	94.4	60.2
ng/m ²												
flux Σ 7PCB	518	1024	97	42	127	111	154	319	180	119	77.5	141
flux Eq Aroclor	2971	6114	622	417	808	772	952	1485	1689	571	637	779

Evreux

	5/3-2/4	2-30/4	30/4-14/5	28/5-25/6	25/6-8/7	9/7-6/8	3/9-1/10	1-29/10	29/10-24/11	24/11-3/12	3/12-31/12	31/12-28/01
T°C	8.8	8.2	12.5	15.4	19.8	18.2	13.1	14.3	6.3	6.4	2.1	4.8
ng/L												
norme Σ 7 PCB	16.0	13.6	21.2	13.9	17.5	6.85	3.61	4.39	3.81	3.81	4.59	15.3
Eq Aroclor	117	114	123	101	88.6	32.9	23.1	39.0	27.3	27.3	21.2	92.0
Pluvio mm	120.6	52.6	20	24.2	20.8	58.4	78.6	50.4	33.4	63.4	37.6	29.6
ng/m ²												
flux Σ 7PCB	1935	715	423	338	365	400	284	222	301	301	173	454
flux Eq Aroclor	14134	6020	2469	2452	1842	1921	1817	1967	2073	2073	798	2724

Paris

	5/2-5/3	5/3-2/4	2/4-30/4	30/4-28/5	28/5-25/6	25/6-9/7	9/7-6/8	6-20/8	3/9-1/10	1/10-29/10	29/10-26/11	26/11-31/12	31/12-28/01
T°C	5.8	10.6	9.4	16.2	17.5	23.1	21.2	20.0	14.3	15.18	7.6	4.7	5.4
ng/L													
norme Σ 7 PCB	19.6	23.0	17.3	21.4	3.67	2.15	4.51	6.88	2.07	3.15	3.70	4.46	8.09
EqI Aroclor	103	137	120	136	55.0	13.4	21.1	28.9	14.5	32.6	20.7	25.0	27.6
Pluvio mm	42.5	115.3	59.0	33.6	26.0	140.8	91.8	35.8	67.8	60.2	29.6	55	26.2
ng/m²													
flux Σ 7PCB	831	2651	1021	720	95.5	302	414	246	140	190	109	245	212
flux Eq Aroclor	4377	15773	7091	7575	1429	1892	1942	1033	984	1965	614	1373	724

Coulommiers

	5-19/2	19/2-5/3	5/3-2/4	2-30/4	30/4-28/5	28/5-8/7	9-23/7	6/8-4/9	4/9-1/10	2-29/10	29/10-26/11	26/11-24/12	24/12-21/01
T°C	5.58	2.59	8.99	7.73	14.6	15.9	17	18.6	14.5	11.75	5.28	2.54	2.05
ng/L													
norme Σ 7 PCB	24.3	36.7	14.2	10.2	2.11	2.38	4.95	5.12	5.29	1.73	2.39	17.4	12.8
EqI Aroclor	179	181	115	71.1	13.5	21.7	27.8	30.5	33.2	18.5	25.7	143	124
Pluvio mm	28	26.8	146.8	89.8	32.2	11.8	71.8	104.6	90.6	84.4	41.2	51	72.6
ng/m²													
flux Σ 7PCB	681	983	2082	917	68.0	266	355	535	479	169	98.6	889	931
flux Eq Aroclor	5005	4849	16957	6384	435	2432	1996	3192	3010	1818	1060	7288	8987

Eclaron

	5-5/3	5/3-2/4	2/4-30/4	30/4-28/5	28/5-25/6	25/6-9/7	9/7-6/8	6/8-3/9	3/9-1/10	1/10-22/10	22/10-19/11	19/11-03/12	03/12-31/12	01/01-28/01
T°C														
ng/L														
norme Σ 7 PCB	12.0	10.1	12.8	15.6	8.35	2.86	4.35	4.04	3.79	2.34	2.19	0.95	2.17	12.2
Eq Aroclor	79.6	76.3	71.5	87.0	65.4	20.3	53.7	37.1	57.6	14.7	12.6	4.51	11.5	112
Pluvio mm	36.4	129.7	137.6	59.1	29.9	36.8	94.9	46.3	131.3	46.2	50.1	58.8	56.0	45.8
ng/m²														
flux Σ 7PCB	437	1317	1763	919	250	105	413	187	498	108	110	55.6	121	557
flux Eq Aroclor	2899	9903	9840	5144	1954	747	5096	1717	7568	681	630	265	645	5147

ANNEXE C

Concentrations en PCB dans la pluie et l'air à Paris de mars à septembre 2002

Concentrations en PCB en ng L⁻¹ dans la pluie exprimées par congénères, en Σ de 7 congénères et en équivalents Aroclor

Date prélèvement	22-07/19-08	19-08/16-09
28	0.38	0.21
52	0.35	0.40
101	0.35	0.26
118	0.25	0.08
153	0.15	0.24
138	0.14	0.06
180	0.11	0.06
7congénères	1.74	1.31
équivalents Aroclor	9.93	5.32

Concentrations en PCB en $\mu\text{g g}^{-1}$ dans les particules de l'air exprimées par congénères, en Σ de 7 congénères et en équivalents Aroclor

Date prélèvement	4-11/03	11-18/03	18-25/03	25-03 /02-04	02-04 /08-04	08-04 /15-04	15-04 /22-04	13-05 /27-05	27-05 /10-06	24-06 /08-07	08-07 /22-07	22-07 /19-08	19-08 /02-09	02-09 /16-09	moyenne
28	0.20	0.13	0.11	0.07	0.08	0.15	0.02	0.49	0.06	0.05	0.09	0.05	0.04	0.03	0.08
52	0.11	0.08	0.11	0.04	0.04	0.03	0.01	0.21	0.08	0.02	0.04	0.04	0.02	0.03	0.18
101	1.53	0.84	0.87	0.32	0.80	1.05	0.11	2.86	0.82	0.39	0.70	0.40	0.27	0.03	0.15
118	15.13	4.34	4.87	2.11	5.24	7.43	2.17	17.99	3.80	2.28	2.96	5.17	1.32	0.02	0.11
153	0.13	0.26	0.03	0.01	0.19	0.06	0.01	0.16	0.06	0.01	0.09	0.05	0.03	0.02	0.10
138	0.39	0.01	0.17	0.01	0.15	0.22	0.03	0.76	0.34	0.08	0.28	0.09	0.04	0.06	0.11
180	0.29	0.13	0.16	0.08	0.13	0.28	0.01	0.60	0.06	0.10	0.08	0.07	0.06	0.01	0.06
Σ 7congénères	0.24	0.12	0.14	0.07	0.10	0.19	0.01	0.38	0.05	0.07	0.07	0.06	0.04	0.20	0.80
équivalents	0.19	0.11	0.14	0.06	0.10	0.12	0.01	0.25	0.17	0.05	0.05	0.04	0.03	1.43	5.44

Concentrations en PCB en ng m^{-3} dans la phase gazeuse de l'air exprimées par congénères, en Σ de 7 congénères et en équivalents Aroclor

semaine	4-11/03	11-18/03	18-25/03	25/03- 02/04	02-04 /08-04	08-04 /15-04	15-04 /22-04	13-05 /27-05	24-06 /08-07	08-07 /22-07	22-07 9-08	19-08 /02-09	02-09 /16-09	moyenne
28	0.13	0.05	0.04	0.02	0.04	0.06	0.02	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04
52	0.40	0.30	0.07	0.03	0.03	0.14	0.12	0.21	0.24	0.15	0.15	0.08	0.12	0.16
101	0.14	0.13	0.06	0.03	0.02	0.12	0.07	0.09	0.11	0.09	0.07	0.06	0.05	0.08
118	0.17	0.06	0.01	0.00	0.00	0.05	0.02	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04
153	0.14	0.05	0.06	0.01	0.01	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04
138	0.14	0.04	0.01	0.01	0.00	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.03
180	0.06	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01
7congénères équivalents Aroclor	1.18	0.65	0.27	0.12	0.11	0.45	0.27	0.43	0.51	0.42	0.35	0.25	0.26	0.41
	5.71	2.67	1.23	0.79	0.44	2.38	1.13	1.88	2.38	2.31	1.74	1.51	1.34	1.96

Concentrations en PCB en ng m^{-3} dans l'air exprimées par congénères, en Σ de 7 congénères et en équivalents Aroclor

semaine	4-11/03	11-18/03	18-25/03	25-03 /02-04	02-04 /08-04	08-04 /15-04	15-04 /22-04	13-05/ 27-05	24-06 08-07	08-07 /22-07	22-07 /19-08	19-08 /02-09	02-09 /16-09	moyenne
28	0.14	0.06	0.04	0.02	0.05	0.06	0.02	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03	0.05
52	0.41	0.31	0.08	0.04	0.04	0.15	0.12	0.22	0.24	0.16	0.15	0.08	0.12	0.16
101	0.15	0.14	0.07	0.04	0.03	0.12	0.07	0.10	0.11	0.09	0.08	0.06	0.05	0.08
118	0.18	0.07	0.02	0.01	0.01	0.05	0.03	0.04	0.04	0.05	0.04	0.03	0.02	0.04
153	0.15	0.05	0.06	0.01	0.01	0.05	0.02	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04
138	0.14	0.05	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
180	0.06	0.02	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.004	0.01
7congénères équivalents Aroclor	1.23	0.68	0.29	0.14	0.15	0.47	0.28	0.47	0.52	0.43	0.36	0.25	0.28	0.43
	6.25	2.85	1.35	0.93	0.80	2.57	1.28	3.10	2.42	2.35	1.82	1.54	1.38	2.20

ANNEXE D**Concentrations en phtalates dans la pluie et l'air à Paris de avril à septembre 2002***Concentrations en phtalates en ng L⁻¹ dans les dépôts atmosphériques totaux à Paris*

Date prélèvement	08-07/22-07	22-07/19-08	19-08/02-09	moyenne
di-methyl-P	17	35	90	47
di-ethyl-P	10	364	133	169
di-n-butyl-P	3	1699	479	727
butyl-benzyl-P	17	9	26	17
di-ethyl/hexyl- P	41	1318	753	704
di-n-octyl- P	0	0	21	7

Concentrations en phtalates en ng m⁻³ dans l'air à Paris

Date prélèvement	08-15/04	15-22/04	24-06/08-07	08-07/22-07	22-07/19-08	19-08/02-09	02-09/16-09	moyenne
di-methyl-phthalate	7.10	8.90	7.61	5.63	4.64	8.71	10.45	7.6
di-ethyl-P	9.59	4.86	18.54	12.52	11.24	13.09	10.16	11.4
di-n-butyl-P	41.76	56.77	59.28	30.31	25.22	30.73	13.99	36.9
butyl-benzyl-P	7.28	2.42	1.16	1.26	1.24	3.53	8.79	3.7
di-ethyl/hexyl- P	18.82	21.78	21.38	28.29	21.85	32.70	12.81	22.5
di-n-octyl- P	0.51	1.08	0.30	0.51	0.33	0.50	0.16	0.5