

지역별 소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs 특성

천만영[†] · 김태욱

환경대학교 환경공학과

(2005년 10월 20일 접수, 2005년 11월 21일 채택)

Characteristics of PCDD/Fs Deposited on Regional Pine Needles and Soil

Man Young Chun[†] · Tae wook Kim

Department of Environmental Engineering, Hankyong National University

ABSTRACT : This study investigated on concentrations of PCDD/Fs and the homologue profiles deposited on pine needles and soil collected from different areas. As, in an area, the concentration of Σ PCDD/Fs of pine needles decreased, the percentages of the higher chlorinated homologues of pine needles decreased, and those of lower chlorinated ones increased. However on the contrary the percentages of the higher chlorinated homologues of soil increased and those of lower chlorinated ones decreased. The concentrations of PCDD/Fs deposited on pine needles only depended upon those of PCDD/Fs in air, while the concentration of PCDD/Fs deposited on soil depended upon those of organic matter contents as well as those of PCDD/Fs in air. The results showed that pine needles rather than soil were adequate as a passive sampler.

Key Words : PCDD/Fs, Pine Needles, Soil, Passive Sampler

요약 : 서로 다른 장소에서 소나무잎과 토양을 채취하여 그 중에 침착된 PCDD/Fs의 농도와 homologue별 농도분포 특성에 대하여 연구하였다. 소나무잎중 PCDD/Fs homologue 농도분율은 소나무잎중 Σ PCDD/Fs 농도가 낮은 지역일수록 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율은 낮아지고 염소치환수가 적은 homologue의 농도분율은 높아지는 경향을 보였다. 그러나 토양중 PCDD/Fs homologue 농도분율은 소나무잎중 Σ PCDD/Fs 농도가 낮은 지역일수록 염소치환수가 적은 homologue의 농도분율은 감소하였고 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율은 증가하는 경향을 보였다. 그리고 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs 농도는 대기중 PCDD/Fs 농도에 의존하지만 토양에 침착된 PCDD/Fs 농도는 대기중 PCDD/Fs 농도와 동시에 토양중 유기물의 농도에도 의존하였다. 그러므로 대기중 PCDD/Fs의 passive sampler로는 토양보다 소나무잎이 더 적합하였다.

주제어 : PCDD/Fs, 소나무잎, 토양, Passive Sampler

1. 서론

다이옥신/퓨란(PCDD/Fs)등 난분해성 유기염소계 오염물질 (persistent organic pollutants, POPs)은 대기를 통하여 장거리 이동되어 식물, 토양, 수계에 건식 및 습식 침착된다. 식물, 토양, 수계에 침착된 POPs는 기온이 높아지면 대기 중으로 재회발 되고 기온이 낮아지면 다시 대기에서 식물, 토양, 수 계로 침착되어 평형을 유지하게 된다. 그러므로 대기중 POPs 농도를 아는 것은 POPs의 환경 중에서의 순환을 이해하는 데 대단히 중요하다.¹⁻³⁾

대기 중의 POPs 농도를 측정하기 위해서는 일반적으로 PUF sampler를 사용하는데, PUF sampler는 고가일 뿐만 아니라 가동시 전원이 필요하므로 여러 장소에서 동시에 대기시료를 채취하거나 전원을 이용할 수 없는 지역에서는 사용이 어렵다. 그러므로 많은 장소에서 동시에 시료를 채취하거나 전원

이 공급되지 않는 시골이나 외딴지역에서 대기시료를 채취 할 경우에 passive sampler는 아주 편리한 도구이다. 대기중 POPs의 passive sampler로 이용되는 것에는 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양 등이 있다. 그 중에서도 소나무잎은 세계의 많은 지역에서 자생하고 있어 시료의 채취가 용이하고, 다른 수종보다 잎의 상피(cuticle)에 왁스(wax)가 많아서 친유성인 POPs의 침착이 쉽다. 또 잎의 특성상 대기중 POPs가 잎에 누적침착되므로 장기간의 대기중 POPs 농도변화에 대한 정보를 얻을 수 있고, 상록수로서 겨울에도 시료 채취가 가능하므로 나뭇잎 중에서도 passive sampler로 가장 많이 이용되고 있다.³⁻¹⁶⁾ 토양 또한 언제, 어디에서나 시료 채취가 가능하고 유기물 함량이 많아 대기중 POPs가 누적침착되므로 passive sampler로의 사용이 가능하다.¹⁶⁻²¹⁾ 그러나 소나무잎은 수종에 따라 약간의 차이는 있지만 생존기간이 보통 2~4년이므로 대기중 PCDD/Fs가 침착될 수 있는 기간이 토양보다 상대적으로 짧다. 또 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎과 토양에 침착되고 재회발 되는 메카니즘과 분해되는 메카니즘도 서로 다른 부분이 많다. 그러나 지금까지 많은 연구자들

[†] Corresponding author
E-mail: mychun@hknu.ac.kr
Tel: 031-670-5172

Fax: 031-670-5015

은 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎과 토양에 침착되는 메카니즘의 차이점을 간과하고 단순히 지역별로 시료를 채취하여 비교분석하는 연구를 진행한 경우가 대부분이었다.^{5~21)}

본 연구는 환경매체에서 검출되는 93종의 PCDD/Fs를 대상으로 PCDD/Fs 오염도가 서로 다른 지역에서 소나무잎과 토양을 동시에 채취하여 이들에 침착된 PCDD/Fs 특성을 밝힘으로써 소나무잎과 토양을 대기중 PCDD/Fs의 passive sampler로 사용시 차이점에 대하여 규명하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 시료채취

소나무잎과 토양 시료는 Canada 서부의 Vancouver Island의 Ucluelet(Pitch pine, *Pinus rigida*), Saanich(Pitch pine, *Pinus rigida*), Sidney(Ponderosa pine, *Pinus ponderosa*) 및 Vancouver(Jac pine, *Pinus banksiana*)에서 2004년 7월 16~21일까지 하절기에 채취하였다.

시료채취 장소중 Ucluelet은 Vancouver Island의 최서단의 태평양에 접해 있는 해변가였고 Saanich는 고속도로변이었다. Sidney는 주위에 농가들이 산재해 있는 시골지역이었으며, Vancouver는 인구 약 250만의 대도시 중심부에 위치한 Queen Elizabeth Park이었다.

소나무잎은 1년생으로 통풍이 잘되는 잔디 위에서 생장하는 소나무 3~4 그루에서 지상 약 1~1.5 m 높이에서 자라는 잎을 모든 방향에서 골고루 채취하였다. 토양시료는 잎을 채취한 소나무에서 반경 5 m 이내의 약 20지점을 선정하여 5cm 이내의 표토층에서 시료를 채취하였다.^{3,22)}

채취한 소나무잎은 용매로 세척한 알루미늄 호일에 싸서 PE 지퍼백에 넣어 밀봉한 후 아이스박스에 담아 실험실로 운반하였으며, 분석 시까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다. 토양시료는 용매로 세척한 갈색 유리병에 담아 용매로 세척한 알루미늄 호일로 입구를 막고 병마개로 밀봉한 다음 아이스박스에 담아 실험실로 운반하였으며, 분석 시까지 -20℃ 냉동고에 보관하였다.

2.2. 추출

소나무잎 약 50 g을 3~4 cm 길이로 잘라서 잘 혼합한 다음 500 mL 플라스크에 넣고 toluene : acetone(8 : 2, v/v) 혼합용매 250 mL를 채운 후 회수율 측정을 위하여 surrogate internal standard(CIL Inc., EDF-957-A)를 spike하고 밀봉한 다음 초음파 추출기(Branson, Model 5210)에서 2시간 연속하여 추출하였다. 추출 용매를 다른 플라스크로 옮기고 다시 새로운 용매를 넣어 1시간 더 추출하여 추출액을 합하여 시료로 사용하였다. 공시료에는 triolein(99%, Sigma-Aldrich) 약 100 mg을 넣어 시료와 동일한 방법으로 추출하였으며, 건시료 무게는 습시료 약 10 g을 95℃에서 15시간 건조시킨 후 건조 무게차로 측정하였다.

토양시료는 후드에서 하루 동안 말린 다음 체눈 약 1 mm의 스테인레스 체로 쳐서 굵은 토양입자, 식물뿌리와 잎등

이물질을 제거하고 습시료 약 20 g과 무수황산나트륨 약 200 g을 막자사발에 넣고 회수율 측정을 위하여 surrogate internal standard(CIL Inc., EDF-957-A)를 spike하고 막자로 갈아서 완전히 혼합한 다음 glass thimble에 넣고 toluene : acetone(8 : 2, v/v) 혼합용매 약 300 mL로 속슬렛 추출장치에서 약 24시간 추출하였다.

토양중 수분의 양은 토양을 105℃ oven에서 약 12시간 건조시킨 후 전후 무게의 차이로 구하였으며 토양중 유기물의 양은 이 시료를 다시 450℃에서 약 5시간 가열하여 전후 무게의 차이로 구하였다.³⁾

2.3. 정제

시료의 정제는 Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 2389 method를 기본으로 하되 지질 제거 방법으로 GPC 대신 SPMDs를 사용하였다.^{23,24)} 분석법을 다시 간단히 정리하면 추출액을 회전증발 농축기에서 약 2~3 mL까지 농축한 후 시험관으로 옮겨 질소로 약 100 µL까지 농축한 다음 hexane으로 용매 전환하였다. 그 다음 시료의 정제과정은 SPMDs(semipermeable membrane devices), 다층실리카 칼럼, 알루미늄 칼럼 및 Carbon fiber chromatography를 이용하여 시료를 정제하였다.²⁴⁾

실험에 사용된 모든 용매는 잔류농약급(Caledon Laboratories, Ltd., Georgetown, Ontario)을 사용하였고, 실리카(Mallinckrodt Baker, Paris, Kentucky, 100-200 mesh)와 알루미늄(Alumina, ICN Biomedicals, Eschwege, Germany, neutral, super 1 activity, 100-200 mesh)는 170℃에서 12시간 이상 활성화 시킨 후 사용하였다. 또 무수황산나트륨(Mallinckrodt Baker, Inc., Paris, Kentucky)은 500℃에서 12시간 이상 구운 것을 사용하였다.

2.4. 분석 및 QA/QC

시료중 PCDD/Fs는 HRGC/HRMS(HP5890, VG-AutoSpec-S)로 분석하였으며 분석에 사용된 column은 DB-5(60 m × 0.25 mm I.D. × 0.1 µm film thickness)였다.²⁵⁾

PCDD/Fs의 정량시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3배 이상인 것만 정량에 포함시켰으며, surrogate internal standard를 이용한 회수율은 소나무잎의 경우 95.8%(76~113%), 토양의 경우 80.3%(57~107%)였다. 시료분석은 시료별로 두 개의 시료(duplicate)를 만들어 분석하였는데, 두 시료간 변이계수(CV, Coefficient of Variation)는 congener별로 1.2~23.3%였다. 기타 정량 및 QA/QC는 Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences 2389 method에 따랐다.²³⁾

3. 결과 및 고찰

Table 1(a)와 Fig. 1(a)는 각 지역별 소나무잎에 침착된 총농도(Σ PCDD/Fs)를 나타낸 것으로 고속도로변(Saanich) > 대도시(Vancouver) > 시골지역(Sidney) > 해변(Ucluelet) 순으로 높았다. Fig. 2(a)는 각 지역의 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs homologue의 농도분율을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 잎

Table 1. PCDD/Fs concentration in pine needle and soil

(a) Pine needles (pg/g, d.w)															
No	Congener	Ucl	Saa	Van	Sid	No	Congener	Ucl	Saa	Van	Sid				
1	1,3,6,8-TeCDD	N.D	0.19	0.56	0.19	1	1,3,6,8-TeCDF	N.D	0.10	0.13	0.07				
2	1,3,7,9-TeCDD	0.02	0.12	0.30	0.11	2	1,4,6,8-TeCDF	0.01	0.08	0.13	0.05				
3	1,3,6,9-TeCDD	0.01	0.06	0.08	0.06	3	2,4,6,8-TeCDF	0.04	0.39	0.35	0.13				
4	1,3,7,8/1,4,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8-TeCDD	N.D	0.16	0.33	0.11	4	1,2,4,7/1,3,4,7/1,3,7,8-TeCDF	0.03	0.31	0.49	0.19				
5	1,2,4,6/1,2,4,9-TeCDD	N.D	0.02	0.05	N.D	5	1,3,4,6/2,3,6,8-TeCDF	0.01	0.08	0.15	0.06				
6	1,2,6,8-TeCDD	N.D	0.05	0.08	N.D	6	1,3,6,7-TeCDF	0.01	0.07	0.11	0.05				
7	1,4,7,8-TeCDD	N.D	0.02	N.D	N.D	7	1,3,4,8-TeCDF	0.01	0.13	0.24	0.10				
8	1,2,7,9-TeCDD	N.D	0.04	0.09	0.04	8	1,3,7,9-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D				
9	1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,6,9-TeCDD	N.D	0.00	0.11	N.D	9	1,2,6,8-TeCDF	0.01	0.19	0.21	0.06				
10	1,2,3,7/1,2,3,8-TeCDD	N.D	0.05	0.13	N.D	10	1,2,4,8-TeCDF	0.02	0.15	0.31	0.13				
11	*2,3,7,8-TeCDD	N.D	0.04	0.04	N.D	11	1,4,6,7/1,4,7,8-TeCDF	N.D	0.06	0.11	0.03				
12	1,2,3,9-TeCDD	N.D	0.01	N.D	N.D	12	1,3,6,9/1,2,3,7/2,4,6,7-TeCDF	N.D	0.30	0.38	0.13				
13	1,2,7,8-TeCDD	N.D	0.04	0.06	N.D	13	2,3,4,9/1,2,3,6/1,4,6,9/1,2,3,8-TeCDF	0.02	0.23	0.48	0.18				
14	1,2,6,7-TeCDD	N.D	0.02	0.02	N.D	14	1,2,3,4-TeCDF	0.01	0.08	0.20	0.13				
15	1,2,8,9-TeCDD	N.D	N.D	N.D	N.D	15	1,2,7,8-TeCDF	0.01	0.11	0.28	0.11				
ΣTeCDDs		0.03	0.91	1.86	0.50	16	1,3,4,9-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D				
16	1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-PeCDD	0.06	0.62	1.10	0.30	17	1,2,6,7-TeCDF	0.01	0.09	0.18	0.06				
17	1,2,4,6,9-PeCDD	0.02	0.13	0.19	0.06	18	*2,3,7,8/2,3,4,8/2,3,4,7/2,3,4,6/1,2,4,6/1,2,4,9-TeCDF	0.02	0.29	0.77	0.23				
18	1,2,3,6,8-PeCDD	0.01	0.15	0.49	0.07	19	2,3,6,7-TeCDF	0.02	0.17	0.37	0.11				
19	1,2,4,7,8-PeCDD	0.01	0.26	0.31	0.08	20	1,2,6,9/3,4,6,7-TeCDF	0.01	0.09	0.17	0.05				
20	1,2,3,7,9-PeCDD	N.D	0.12	0.33	0.04	21	1,2,3,9-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D				
21	1,2,3,6,9-PeCDD	N.D	0.03	0.08	N.D	22	1,2,8,9-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D				
22	1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-PeCDD	0.02	0.19	0.30	0.07	ΣTeCDFs				0.24	2.91	5.09	1.87		
23	1,2,3,4,7-PeCDD	N.D	0.03	0.13	N.D	23	1,3,4,6,8/1,2,4,6,8-PeCDF	0.03	1.22	1.10	0.20				
24	1,2,3,4,6-PeCDD	N.D	0.01	0.04	N.D	24	2,3,4,7,9-PeCDF	N.D	N.D	0.12	0.03				
25	*1,2,3,7,8-PeCDD	N.D	0.23	0.22	0.03	25	1,2,3,6,8/1,2,4,7,8/1,3,4,6,7/1,2,4,6,7/1,3,4,7,8-PeCDF	0.04	0.92	1.30	0.27				
26	1,2,3,6,7-PeCDD	N.D	0.04	N.D	N.D	26	1,3,4,7,9/2,3,4,6,9-PeCDF	N.D	0.06	0.15	0.04				
27	1,2,3,8,9-PeCDD	N.D	0.06	0.10	0.02	27	1,2,4,7,9-PeCDF	N.D	N.D	0.03	0.00				
ΣPeCDDs		0.12	1.87	3.28	0.67	28	1,3,4,6,9/2,3,4,6,8/1,2,4,6,9/1,2,3,4,7/1,2,3,4,6-PeCDF	0.01	0.32	0.52	0.11				
28	1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-HxCDD	0.16	2.15	2.39	0.56	29	1,2,3,4,8-PeCDF	N.D	N.D	0.08	N.D				
29	1,2,3,4,6,8-HxCDD	N.D	0.35	1.34	0.12	30	*1,2,3,7,8-PeCDF	N.D	0.07	0.21	0.05				
30	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9/1,2,3,4,6,9-HxCDD	0.08	2.64	2.96	0.42	31	1,2,3,6,7-PeCDF	N.D	0.06	0.14	0.04				
31	*1,2,3,4,7,8-HxCDD	N.D	0.42	0.26	0.05	32	2,3,4,8,9-PeCDF	N.D	0.09	0.19	0.03				
32	*1,2,3,6,7,8-HxCDD	N.D	0.77	0.53	0.06	33	1,2,3,7,9-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D				
33	1,2,3,4,6,7-HxCDD	N.D	0.10	0.19	0.01	34	*2,3,4,7,8/1,2,4,8,9/1,3,4,8,9/1,2,3,6,9-PeCDF	N.D	0.08	0.25	0.04				
34	*1,2,3,7,8,9-HxCDD	N.D	0.64	0.41	0.06	35	2,3,4,6,7-PeCDF	0.01	0.16	0.30	0.05				
ΣHxCDDs		0.24	7.07	8.08	1.28	36	1,2,3,4,9-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D				
35	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	0.19	7.58	5.22	0.73	37	1,2,3,8,9-PeCDF	N.D	N.D	0.02	N.D				
36	*1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0.12	9.01	4.13	0.52	ΣPeCDFs				0.09	2.98	4.41	0.85		
ΣHpCDDs		0.31	16.59	9.35	1.25	38	1,2,3,4,6,8-HxCDF	N.D	0.46	0.57	0.07				
37	OCDD	0.35	49.12	16.57	1.81	39	1,3,4,6,7,8/1,2,4,6,7,8-HxCDF	0.03	1.57	2.03	0.22				
ΣPCDDs		1.04	75.47	39.13	5.51	40	1,3,4,6,7,9-HxCDF	N.D	N.D	0.03	N.D				
(a) Pine needles (pg/g, d.w)															
ΣPCDFs		0.44	15.77	18.81	3.61	41	1,2,4,6,7,9-HxCDF	N.D	0.02	N.D	N.D				
ΣPCDD/Fs		1.48	91.24	57.94	9.13	42	1,2,4,6,8,9-HxCDF	N.D	0.51	0.45	0.05				
						43	1,2,3,4,6,7-HxCDF	N.D	0.08	0.22	0.03				
						44	*1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.02	0.14	0.23	0.04				
						45	*1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.01	0.16	0.26	0.03				
						46	1,2,3,4,7,9-HxCDF	N.D	N.D	0.02	N.D				
						47	1,2,3,4,6,9-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D				
						48	1,2,3,6,7,9-HxCDF	N.D	0.07	0.06	N.D				
						49	1,2,3,6,8,9/*2,3,4,6,7,8-HxCDF	N.D	0.15	0.20	0.03				
						50	*1,2,3,7,8,9-HxCDF	N.D	N.D	N.D	N.D				
						51	1,2,3,4,8,9-HxCDF	N.D	0.02	0.03	N.D				
						ΣHxCDFs				0.05	3.18	4.10	0.46		
						52	*1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	N.D	1.87	1.85	0.19				
						53	1,2,3,4,6,7,9-HpCDF	N.D	0.12	0.09	N.D				
						54	1,2,3,4,6,8,9-HpCDF	0.02	2.22	1.80	0.15				
						55	*1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	N.D	N.D	0.08	N.D				
						ΣHpCDFs				0.02	4.20	3.82	0.34		
						56	OCDF	0.02	2.50	1.39	0.10				
						ΣPCDFs				0.44	15.77	18.81	3.61		
						ΣPCDD/Fs				1.48	91.24	57.94	9.13		

cf * : 2,3,7,8-substituted congener N.D : non detection
 Ucl : Ucluelet, Saa : Saanich, Van : Vancouver, Sid : Sidney

(b) soil (pg/g, d.w)

No	Congener	Ucl	Saa	Van	Sid	No	Congener	Ucl	Saa	Van	Sid			
1	1,3,6,8-TeCDD	0.45	4.69	4.32	0.73	1	1,3,6,8-TeCDF	0.25	0.81	1.39	0.25			
2	1,3,7,9-TeCDD	0.29	3.57	2.96	0.50	2	1,4,6,8-TeCDF	0.14	1.26	0.69	0.14			
3	1,3,6,9-TeCDD	0.03	0.20	0.35	N.D	3	2,4,6,8-TeCDF	8.31	12.61	2.84	8.31			
4	1,3,7,8/1,4,6,9/1,2,4,7/1,2,4,8-TeCDD	0.16	1.40	2.20	0.22	4	1,2,4,7/1,3,4,7/1,3,7,8-TeCDF	0.69	2.72	4.49	0.69			
5	1,2,4,6/1,2,4,9-TeCDD	0.04	0.00	0.20	N.D	5	1,3,4,6/2,3,6,8-TeCDF	0.17	0.73	1.10	0.17			
6	1,2,6,8-TeCDD	0.03	0.21	0.45	N.D	6	1,3,6,7-TeCDF	0.14	0.67	0.94	0.14			
7	1,4,7,8-TeCDD	N.D	N.D	0.15	N.D	7	1,3,4,8-TeCDF	0.19	3.90	0.87	0.19			
8	1,2,7,9-TeCDD	0.04	0.28	0.50	N.D	8	1,3,7,9-TeCDF	0.17	N.D	1.48	0.17			
9	1,2,3,4/1,2,3,6/1,2,6,9-TeCDD	0.05	0.78	0.91	0.06	9	1,2,6,8-TeCDF	0.21	8.07	1.57	0.21			
10	1,2,3,7/1,2,3,8-TeCDD	0.10	0.74	0.80	0.08	10	1,2,4,8-TeCDF	0.30	1.30	1.99	0.30			
11	*2,3,7,8-TeCDD	0.02	0.18	0.31	N.D	11	1,4,6,7/1,4,7,8-TeCDF	0.19	0.33	1.12	0.19			
12	1,2,3,9-TeCDD	0.02	N.D	0.19	N.D	12	1,3,6,9/1,2,3,7/2,4,6,7-TeCDF	0.41	7.01	2.90	0.41			
13	1,2,7,8-TeCDD	0.03	0.22	0.37	N.D	13	2,3,4,9/1,2,3,6/1,4,6,9/1,2,3,8-TeCDF	0.53	2.10	3.57	0.53			
14	1,2,6,7-TeCDD	0.01	N.D	0.13	N.D	14	1,2,3,4-TeCDF	0.17	0.67	0.67	0.17			
15	1,2,8,9-TeCDD	0.12	N.D	0.12	N.D	15	1,2,7,8-TeCDF	0.32	1.21	2.12	0.32			
ΣTeCDDs		1.39	12.26	13.97	1.59	16	1,3,4,9-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D			
16	1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-PeCDD	0.32	4.30	4.94	0.67	17	1,2,6,7-TeCDF	0.24	0.69	1.50	0.24			
17	1,2,4,6,9-PeCDD	0.03	0.32	0.54	0.09	18	*2,3,7,8/2,3,4,8/2,3,4,7/2,3,4,6/1,2,4,6/1,2,4,9-TeCDF	0.84	2.96	5.06	0.84			
18	1,2,3,6,8-PeCDD	0.25	2.99	2.95	0.37	19	2,3,6,7-TeCDF	0.40	1.20	2.68	0.40			
19	1,2,4,7,8-PeCDD	0.00	0.95	1.18	0.15	20	1,2,6,9/3,4,6,7-TeCDF	0.21	0.74	1.51	0.21			
20	1,2,3,7,9-PeCDD	0.16	2.51	1.96	0.21	21	1,2,3,9-TeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D			
21	1,2,3,6,9-PeCDD	0.03	0.16	0.30	N.D	22	1,2,8,9-TeCDF	N.D	0.12	N.D	N.D			
22	1,2,4,6,7/1,2,4,8,9-PeCDD	0.07	0.65	1.12	0.16	ΣTeCDFs					13.89	49.10	38.49	1.95
23	1,2,3,4,7-PeCDD	0.09	1.14	0.88	N.D	23	1,3,4,6,8/1,2,4,6,8-PeCDF	0.45	55.85	8.39	0.38			
24	1,2,3,4,6-PeCDD	0.03	N.D	0.22	N.D	24	2,3,4,7,9-PeCDF	0.12	0.36	0.63	N.D			
25	*1,2,3,7,8-PeCDD	0.06	N.D	0.79	0.12	25	1,2,3,6,8/1,2,4,7,8/1,3,4,6,7/1,2,4,6,7/1,3,4,7,8-PeCDF	0.95	24.66	6.20	0.39			
26	1,2,3,6,7-PeCDD	0.03	0.24	0.32	N.D	26	1,3,4,7,9/2,3,4,6,9-PeCDF	0.14	0.95	0.75	N.D			
27	1,2,3,8,9-PeCDD	0.04	0.24	0.38	N.D	27	1,2,4,7,9-PeCDF	0.03	N.D	0.14	N.D			
ΣPeCDDs		1.11	13.49	15.56	1.77	28	1,3,4,6,9/2,3,4,6,8/1,2,4,6,9/1,2,3,4,7/1,2,3,4,6-PeCDF	0.44	7.31	2.56	0.16			
28	1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-HxCDD	0.48	6.53	13.47	1.45	29	1,2,3,4,8-PeCDF	0.08	0.30	0.36	N.D			
29	1,2,3,4,6,8-HxCDD	0.69	7.99	7.51	1.26	30	*1,2,3,7,8-PeCDF	0.17	0.61	1.12	N.D			
30	1,2,3,6,7,9/1,2,3,6,8,9/1,2,3,4,6,9-HxCDD	0.87	13.65	32.78	2.32	31	1,2,3,6,7-PeCDF	0.13	0.38	0.69	N.D			
31	*1,2,3,4,7,8-HxCDD	0.08	0.00	0.99	0.19	32	2,3,4,8,9-PeCDF	0.18	2.62	0.98	N.D			
32	*1,2,3,6,7,8-HxCDD	0.23	4.60	7.20	0.51	33	1,2,3,7,9-PeCDF	N.D	N.D	N.D	N.D			
33	1,2,3,4,6,7-HxCDD	0.10	0.66	0.52	0.12	34	*2,3,4,7,8/1,2,4,8,9/1,3,4,8,9/1,2,3,6,9-PeCDF	0.21	1.51	1.26	0.08			
34	*1,2,3,7,8,9-HxCDD	0.16	3.29	3.23	0.51	35	2,3,4,6,7-PeCDF	0.25	5.59	1.69	0.11			
ΣHxCDDs		2.61	36.71	65.69	6.35	36	1,2,3,4,9-PeCDF	0.02	N.D	N.D	N.D			
35	1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	3.10	53.37	53.89	4.89	37	1,2,3,8,9-PeCDF	0.02	N.D	N.D	N.D			
36	*1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	3.11	79.66	57.25	4.80	ΣPeCDFs					5.18	100.14	24.77	1.12
ΣHpCDDs		6.21	133.03	111.14	9.69	38	1,2,3,4,6,8-HxCDF	0.26	5.43	3.97	0.17			
37	OCDD	21.84	466.93	220.37	21.21	39	1,3,4,6,7,8/1,2,4,6,7,8-HxCDF	0.57	24.79	11.20	0.50			
ΣPCDDs		33.16	662.42	426.74	40.61	40	1,3,4,6,7,9-HxCDF	0.02	N.D	0.12	N.D			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	41	1,2,4,6,7,9-HxCDF	0.03	0.39	0.28	N.D			
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	42	1,2,4,6,8,9-HxCDF	0.20	15.91	11.74	0.29			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	43	1,2,3,4,6,7-HxCDF	0.14	0.49	0.67	0.11			
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	44	*1,2,3,4,7,8-HxCDF	0.17	1.37	1.30	0.08			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	45	*1,2,3,6,7,8-HxCDF	0.13	1.92	N.D	0.09			
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	46	1,2,3,4,7,9-HxCDF	0.02	N.D	N.D	N.D			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	47	1,2,3,4,6,9-HxCDF	0.02	N.D	N.D	N.D			
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	48	1,2,3,6,7,9-HxCDF	0.03	1.65	0.52	N.D			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	49	1,2,3,6,8,9/*2,3,4,6,7,8-HxCDF	0.12	2.09	1.07	0.08			
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	50	*1,2,3,7,8,9-HxCDF	0.01	N.D	N.D	N.D			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	51	1,2,3,4,8,9-HxCDF	0.03	0.32	0.19	N.D			
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	ΣHxCDFs					1.75	54.35	31.05	1.33
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	52	*1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0.94	18.18	25.36	1.14			
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	53	1,2,3,4,6,7,9-HpCDF	0.05	0.56	0.57	N.D			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	54	1,2,3,4,6,8,9-HpCDF	0.86	32.20	36.75	1.39			
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	55	*1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0.07	0.97	0.83	N.D			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	ΣHpCDFs					1.92	51.90	63.52	2.53
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	56	OCDF	0.87	33.28	59.92	1.41			
ΣPCDFs		21.62	288.78	217.75	8.35	ΣPCDFs					21.62	288.78	217.75	8.35
ΣPCDD/FS		54.78	951.20	644.49	48.96	ΣPCDFs					21.62	288.78	217.75	8.35

cf * : 2,3,7,8-substituted congener, N.D : non detection, Ucl : Ucluelet, Saa : Saanich, Van : Vancouver, Sid : Sidney

에 침착된 Σ PCDD/Fs 농도가 높은 지역에 비하여 낮은 지역일수록 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율은 낮아지고 염소치환수가 적은 homologue의 농도분율은 높아지는 경향을 보였다.

Table 1(b)와 Fig. 1(b)는 각 지역별 토양에 침착된 Σ PCDD/Fs 농도를 나타낸 것으로 고속도로변(Saanich) > 대도시(Vancouver) > 해변(Ucluelet) > 시골지역(Sidney) 순으로 높았으며, 소나무잎에 침착된 Σ PCDD/Fs 농도는 시골지역(Sidney) > 해변(Ucluelet) 순이었으나 토양에서는 그 반대였다.

Fig 2(b)는 토양 중에 침착된 PCDD/Fs의 homologue별 농도분율을 나타낸 것이다. Fig. 2(b)를 Fig. 2(a)와 비교해 보면 고속도로변(Saanich)에서 채취한 소나무잎과 토양중 homologue 농도분율 사이에는 별 차이가 없었다. 그러나 소나무잎중 Σ PCDD/Fs 농도가 낮은 지역일수록 토양 중에는 염소치환수가 적은 PCDD/Fs homologue의 농도분율은 감소하였고 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율은 증가하는 경향을 보였다. 그러나 예외적으로 해변(Ucluelet)의 토양중 PCDFs homologue의 경우에는 소나무잎에서와 마찬가지로 염소치환수가 적을수록 농도분율이 크고 염소치환수가 많을수록 농도분율이 낮았다.

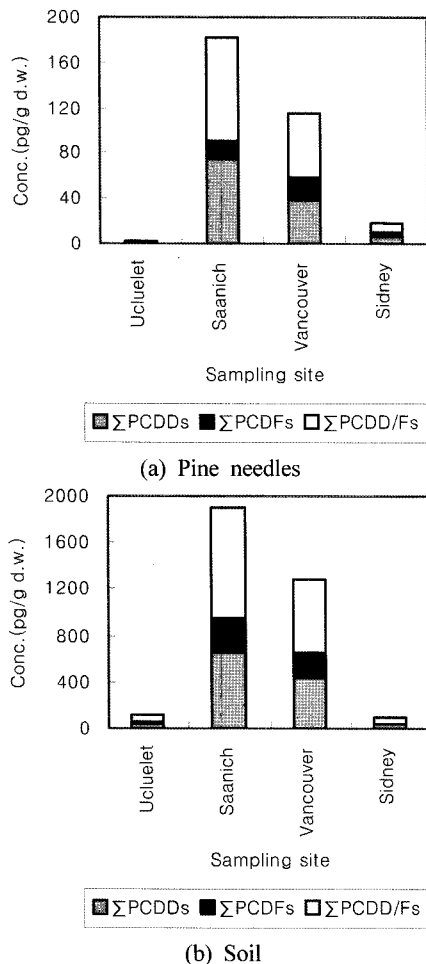


Fig. 1. Regional PCDD/Fs concentration on pine needles and soil.

Fig. 3은 소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs homologue 농도간 회귀직선을 나타낸 것으로 고속도로변(Saanich) > 대도시(Vancouver) > 해변(Ucluelet) > 시골지역(Sidney) 순으로 회귀직선의 결정계수(R^2) 값이 컸다. 즉 소나무잎중 Σ PCDD/Fs의 농도가 높은 지역일수록 상관성이 크게 나타났고 낮은 지역일수록 상관성이 적은 경향을 보였는데, 이 경우에도 예외적으로 해변(Ucluelet)의 결정계수(R^2 , 0.6058)가 시골지역(Sidney)의 결정계수(0.3953)보다 더 컸다.

발생원에서 대기 중으로 배출된 PCDD/Fs는 기류에 의하여 먼 지역으로 이동되면서 대기로부터 소나무잎과 토양으로 건식 및 습식침착 된다.^{1,2)} PCDD/Fs는 반휘발성 유기화합물(Semivolatile Organic Compounds, SOC)이므로 기온이 낮을 때는 대기로부터 토양, 식물과 물 등 각종 환경매체에 침착되지만 기온이 높아지면 이들 환경 매체로부터 다시 대기 중으로 재휘발 된다. 염소치환수가 적은 PCDD/Fs는 휘발성이 크고 Koa 값이 적어 각종 환경매체에 침착되었다가 재휘발 되기 쉽지만 염소치환수가 많은 PCDD/Fs는 휘발성이 적고 Koa 값이 커서 상대적으로 재휘발 되기 어렵다.^{3,7-12,26-31)} 그러므로 발생원으로부터 거리가 멀어질수록 대기중 PCDD/Fs 농도는 낮아지며 발생원에 비하여 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율은 줄어 들고 염소치환수가 적은 homologue의 농도분율은 높아지게 된다. 또 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎에 침착될 때 가스상 PCDD/Fs는 소나무잎에 누적침착이 되지만 입자상 PCDD/Fs는 누적침착이 되지 않는다.²⁵⁾ 그러나 토양에는 가스상과 입자상 PCDD/Fs의 누적침착이 동시에 일어난다.³²⁾ 그리고 소나무잎의 수명은 보통 2~4년이므로 대기중 PCDD/Fs가 소나무잎에 침착될 수 있는 기간이 비교적 단기간이지만 토양에는 대기중 PCDD/Fs가 오랜기간 침착이 된다. 그리고 토양 중에서 PCDD/Fs 반감기는 염소치환수가 클수록 길다.^{33,34)} 이러한 이유 때문에 발생원에서 멀리 떨어져 대기중 PCDD/Fs 농도가 낮은 지역일수록 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs 농도가 낮으며 염소치환수가 적은 homologue의 농도분율은 커지지만 토양 중에는 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율이 커지는 것으로 생각된다.³⁵⁾

그러나 위의 Table 1, Fig. 1과 Fig. 2의 결과에서 보듯이 시골지역(Sidney)의 소나무잎중 Σ PCDD/Fs 농도는 해변(Ucluelet)보다 더 높았지만 토양중 Σ PCDD/Fs 농도는 해변(Ucluelet)이 시골지역(Sidney)보다 더 높았다. 그리고 소나무잎중 Σ PCDD/Fs 농도가 낮은 지역일수록 소나무잎에 비하여 토양 중에는 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율이 높고 염소치환수가 적은 homologue의 농도분율은 낮았지만 Fig. 2(b)에서 보듯이 해변(Ucluelet)의 토양중 PCDFs homologue 농도분율은 오히려 염소치환수가 적을수록 분율이 높은 결과가 나타났다. 또 소나무잎과 토양중 PCDD/Fs homologue 농도간 상관성에서도 해변(Ucluelet)의 결정계수 값이 시골지역(Sidney)보다 더 컸다. 이상의 사실에서 대기중 PCDD/Fs가 토양 중에 침착될 때는 대기중 PCDD/Fs 농도, 기온 그리고 각 homologue의 Koa 값에만 의존하지 않는다는 것을 알았다.

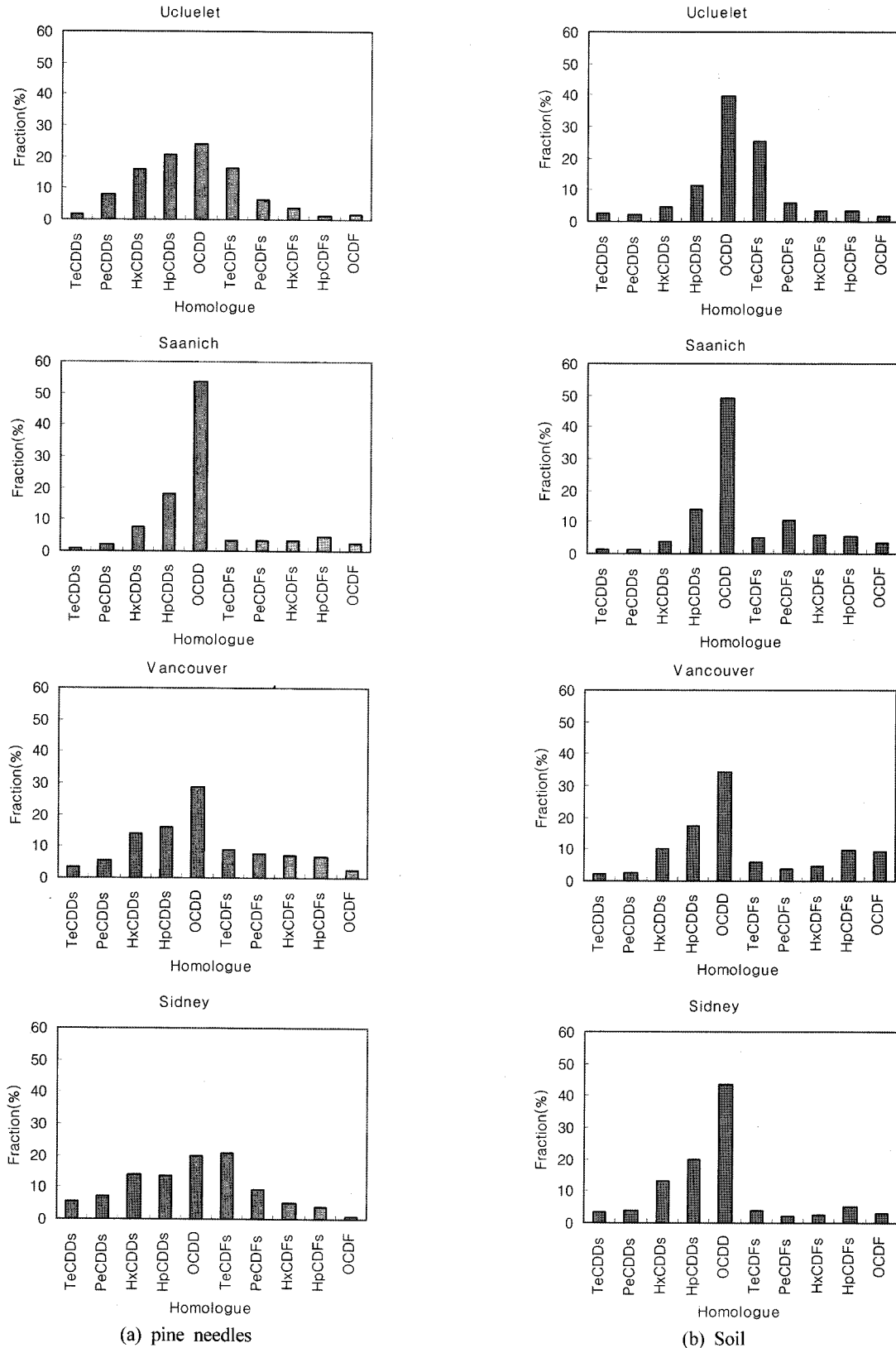


Fig. 2. Distribution of regional PCDD/Fs homologue concentration profiles on pine needles and soil.

Fig. 4는 각 지역의 토양중 유기물 농도를 나타낸 것이고 Fig. 5는 각 지역의 토양중 PCDD/Fs homologue 농도를 소

나무잎중 PCDD/Fs homologue 농도로 나눈 값(soil/pine needles ratio)과 토양중 유기물 농도를 상호 비교한 것이다. 그

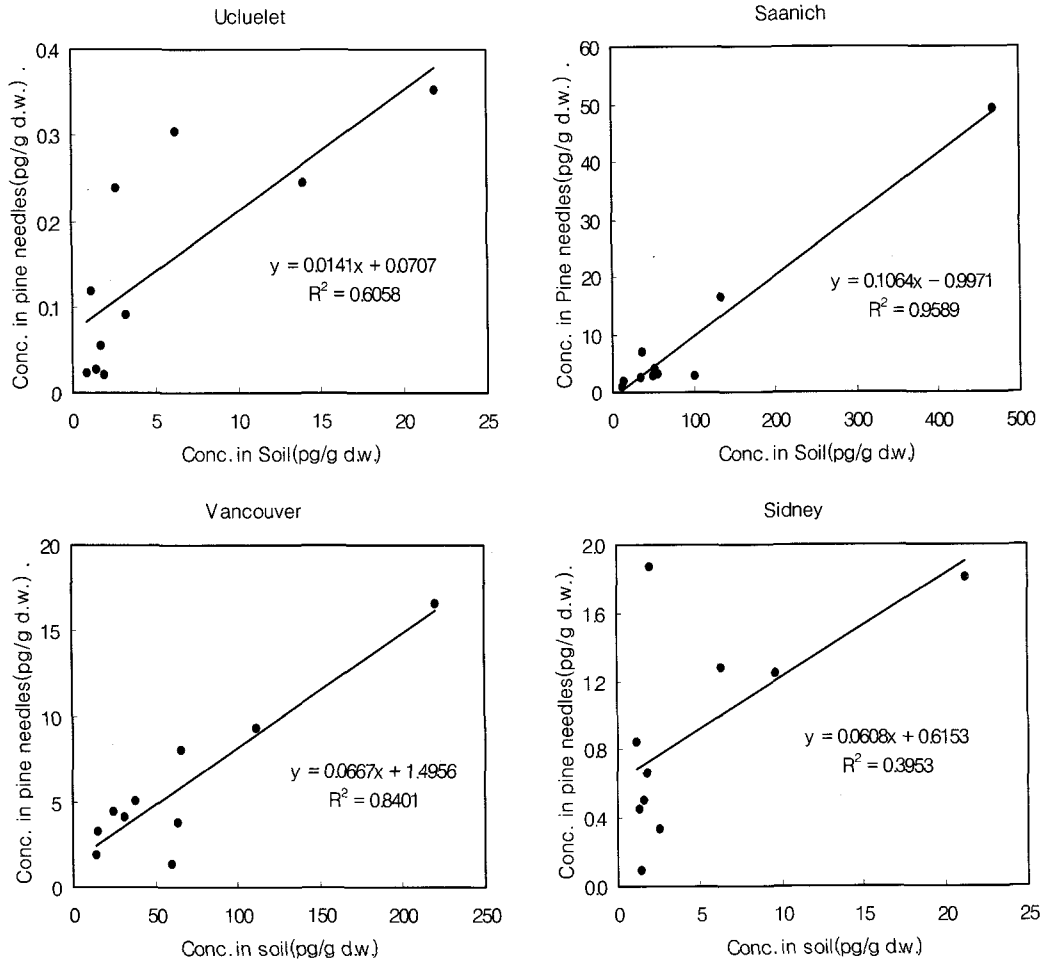


Fig. 3. Correlations between regional PCDD/Fs concentration on pine needles and soil.

림에서 두 값의 변화경향은 거의 같았고, 두 값에서 구한 회귀직선의 결정계수(R²)도 0.9746(p < 0.01)으로 대단히 높아 두 값은 큰 상관성을 보였다. 이 결과에서 알 수 있듯이 소나무잎중 PCDD/Fs 농도는 대기중 PCDD/Fs 농도, 기온 및 각 homologue의 Koa 값에 의존하지만 토양에 침착되는 PCDD/Fs 농도는 상기의 인자 외에도 토양중 유기물 농도에도 크게 의존하고 있음을 알 수 있었다.³⁾ 그러므로 대기중 PCDD/Fs의 passive sampler로는 소나무잎이 토양보다 더 적합하다고 생각된다.

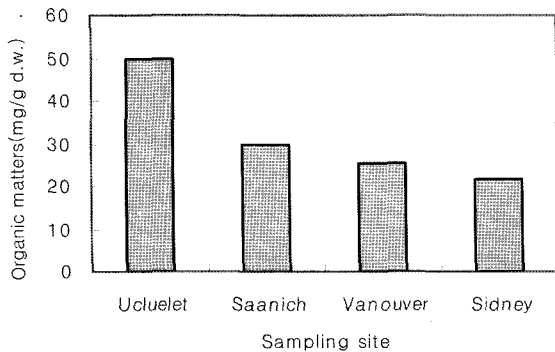


Fig. 4. Regional contents of organic matter on soil.

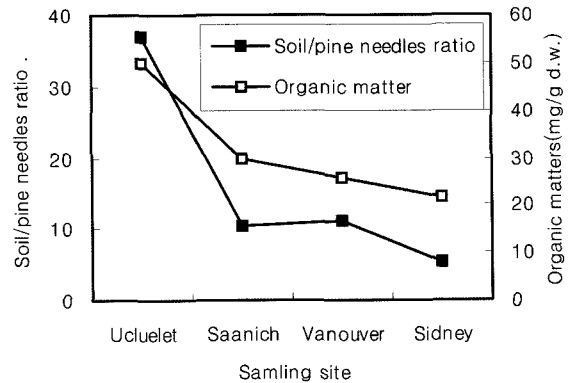


Fig. 5. Trend between regional soil/pine needles concentration ratio and organic matter contents on soil.

대기중 PCDD/Fs가 소나무잎에 침착될 때 염소치환수가 적어 가스상 분율이 높은 PCDD/Fs는 누적침착이 일어나지만 염소치환수가 많아 입자상 분율이 높은 PCDD/Fs는 누적침착이 일어나지 않는다.²⁵⁾ 그러므로 오래된 소나무잎보다는 어린 잎을 passive sampler로 사용하면 대기중 PCDD/Fs 농도와 homologue별 농도분율을 보다 정확히 파악할 수 있으리라 생각한다.

4. 결론

서로 다른 장소에서 소나무잎과 토양을 채취하여 그 중에 침착된 PCDD/Fs의 농도와 homologue별 농도분포에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 소나무잎중 PCDD/Fs 농도가 낮은 지역일수록 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율은 낮아지고 염소치환수가 적은 homologue의 농도분율은 높아지는 경향을 보였다.
- 2) 소나무잎중 Σ PCDD/Fs 농도가 낮은 지역일수록 토양 중에는 염소치환수가 적은 homologue의 농도분율은 감소하였고 염소치환수가 많은 homologue의 농도분율은 증가하는 경향을 보였다.
- 3) 소나무잎중 PCDD/Fs 농도는 대기중 PCDD/Fs 농도에 의존하지만 토양중 PCDD/Fs 농도는 대기중 PCDD/Fs 농도와 함께 토양중 유기물의 농도에도 의존하였다.
- 4) 대기중 PCDD/Fs의 passive sampler로는 토양보다 소나무잎이 더 적합하였다.

참고문헌

1. Eitzer, B. D. and Hites, R. A., "Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans," *Environ. Sci. Technol.*, **23**(11), 1396~1401(1989b).
2. Eitzer, B. D. and Hites, R. A., "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in aAmbient atmosphere of Bloomington, Indian," *Environ. Sci. Technol.*, **23**(11), 1389~1395(1989a).
3. Hassanin, A., Lee, R. G. M., Steinnes, E., and Jones, K. C., "PCDD/Fs in Norwegian and U.K. soils : implications for sources and environmental cycling," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(13), 4784~4792(2005).
4. 천만영, 김태욱, "소나무잎에 침착된 PCBs의 샘플링 오차에 관한 연구," *한국환경농학회지*, **17**(2), 11~15(1998).
5. 천만영, "대기중 PCBs의 침엽수잎 침착에 관한 연구," *대한환경공학회지*, **20**(10), 1377~1383(1998).
6. Meredith, M. and Hites, R. A., "Polychlorinated biphenyl accumulation in tree bark and wood growth rings," *Environ. Sci. Technol.*, **21**(7), 709~712(1987).
7. Bacci, E., Cerejeira, M. J., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D., and Vighi, M., "Chlorinated dioxins : volatilization from soils and bioconcentration in leaves," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **48**(3), 401~408(1992).
8. Mulr, D. C. G., Segstro, M. D., Welbourn, P. M., Toom, D., Eisenreich, S. J., Macdonald, C. R., and Whelpdale, D. M., "Patterns of accumulation of airborne organochlorine contaminants in lichens from the great lakes region of Ontario," *Environ. Sci. Technol.*, **27**(6), 1201~1210(1993).
9. Strachan, W. M. J., Eriksson, G., Kylin, H., and Jensen, S., "Organochlorine compounds in pine needles : methods and trends," *Environmental Toxicology and Chemistry*, **13**(3), 443~451(1994).
10. Leed, W. A., Steinnes, E. S., and Jones, K. C., "Atmospheric deposition of PCBs to moss(Hylocomium splendens) in Norway between 1977 and 1990," *Environ. Sci. Technol.*, **30**(2), 524~530(1996).
11. Hanari, N., Horii, Y., Okazawa, T., Falandysz, J., Bo-chentin, I., Orlikowska, A., Puzyn, T., Wyrzykowska, B., and Yamashita, N., "Dioxin-like compounds in pine needles around Tokyo bay, Japan in 1999," *J. Environ. Monit.*, **6**, 305~312(1999).
12. Aboal, J. R., Fernandez, J. A., and Carballeira, A., "Sampling optimization, at site scale, in contamination monitoring with moss, pine and oak," *Environmental Pollution*, **115**(2), 313~316(2001).
13. Ok, G., Ji, S. H., Kim, S. J., Kim, Y. K., Park, J. H., Kim, Y. S., and Han, Y. H., "Monitoring of air pollution by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans of pine needles in Korea," *Chemosphere*, **46**(9-10), 1351~1357(2002).
14. Guardo, A. D., Zaccara, S., Cerabolini, B., Acciarri, M., Terzaghi, G., and Calamari, D., "Conifer needles as passive biomonitors of the spartial and temporal distribution of DDT from a point source," *Chemosphere*, **52**(5), 789~797(2003).
15. Kylin, H., Hellstrom, A., Nordstrand, E., and Zaid, A., "Organochlorine pollutants in scots pine needles biological and site related variation within a forest stand," *Chemosphere*, **51**(8), 669~675(2003).
16. Safe, S., Brown, K. W., Donnelly, K. C., Anderson, C. S., Markiewicz, K. V., McLachlan, M. S., Reisch, A., and Hutzinger, O., "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans associated with wood-preserving chemical sites: biomonitoring with pine needles," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(2), 394~396(1992).
17. Kim, B. H., Lee, S. J., Mun, S. J., and Chang, Y. S., "A case study of dioxin monitoring in and around an industrial waste incinerator in Korea," *Chemosphere*, **58**, 1589~1599(2005).
18. Bakoglu, M., Karademir, A., and Durmusoglu, E., "Evaluation of PCDD/F levels in ambient air soils and estimation of deposition rates in Kocaeli, Turkey," *Chemosphere*, **59**, 1373~1385(2005).
19. Caserini, S., Cernuschi, S., Giugliano, M., Grosso, M., Lonati, G., and Mattaini, P., "Air and soil dioxin levels at three sites in Italy in proximity to MSW incineration plants," *Chemosphere*, **54**, 1279~1287(2004).

20. Cheng, P. S., Hsu, M. S., Ma, E., Chou, U., and Ling, Y. C., "Levels of PCDD/Fs in ambient air soil in vicinity of a municipal solid waste incinerator in Hsinchu," *Chemosphere*, **52**, 1389~1396(2003).
21. Schuhmacher, M., Granero, S., Rivera, J., Muller, L., Llobet, J. M., and Domingo, J. L., "Atmospheric deposition of PCDD/Fs near an old municipal solid waste incinerator : levels in soil and vegetation," *Chemosphere*, **40**, 593~600(2005).
22. 환경위해성연구부, 내분비계장애물질 측정분석방법, 국립환경연구원, pp. 80~87(2005).
23. Ikonomou, M. G., Fraser, T. L., Crewe, N. F., Fischer, M. B., Rogers, I. H., Sather, P. J., and Lamb, R.F., "A comprehensive multiresidue ultra-trace analytical method, based on HRGC/HRMS, for the determination of PCDDs, PCDFs, PCBs, PBDEs, PCDEs, and organochlorine pesticides in six different environmental matrices," *Canadian technical report of fisheries and aquatic sciences* 2389 (2001).
24. 천만영, 김태욱, 여현구, "소나무잎과 토양에 침착된 PCDD/Fs 특성," *한국환경농학회지*, **24**(3), 280~288(2005).
25. 천만영 "소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs 특성," *대한환경공학회지*, **27**(6), 599~605(2005).
26. Hippelein, M. and Mclachlan, M. S., "Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 1. method development and influence of physical-chemical properties," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(2), 310~316(1998).
27. Hippelein, M. and Mclachlan, M. S., "Soil/air partitioning of semivolatile organic compounds. 2. influence of temperature and relative humidity," *Environ. Sci. Technol.*, **34**(16), 3521~3526(1998).
28. Bacci, E., Cerejeira, M. J., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D., and Vighi, M., "Chlorinated dioxins : volatilization from soils and bioconcentration in leaves," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **48**(3), 401~408(1992).
29. Cousins, I. T. and Jones, K. C., "Air-soil exchange of semivolatile organic compounds(SOCs) in UK," *Environ. Pollu.*, **102**, 105~118(1998).
30. Harner, T. and Bidleman, T. F., "Octanol-air partition coefficient for describing particle/gas of aromatic compounds in urban air," *Environ. Sci. Technol.*, **32**(10), 1494~1502 (1998).
31. Smith, K. E. C. and Jones, K. C., "Particles and vegetation : implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation," *The Science of the Total Environment*, **246**, 207~236(2000).
32. Koester, C. J. and Hites, R. A., "Wet and dry deposition of chlorinated dioxins and furans," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(7), 1375~1382(1992).
33. Mackay, D., Wan, Y. S., and Kuo, C. M., "Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals," *Lewis Publisher*(1992).
34. Shiu, W. Y., Doucette, W., Gobas, F. A. P. C., Andren, A., and Mackay, D., "Physical-chemical properties of chlorinated dibenzo-*p*-dioxins," *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 651~658(1988).
35. Goutin, T., Mackay, D., Jones, K. C., Harner, T., and Meijer, S. N., "Evidence for "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants," *Environ. Pollu.*, **128**, 139~148 (2004).