

교외지역에서 소나무 잎과 토양 중 PCBs의 농도 특성

신은상, 여현구*

동남보건대학 환경보건과

*부산·울산지방중소기업청 기술지원과

Concentration Characteristics of PCBs in Pine Needle and Soil at Rural Area

Eun-Sang Shin · Hyun-Gu Yeo

Department of Environmental Health, Dongnam Health College

**Busan-Ulsan Regional Office of Small and Medium Business Administration(SMBA)*

Abstract

This study was to investigate concentration characteristics of atmospheric PCBs in soil sample and pine needle at rural area. Profiles of PCB congener detected in pine needle and soil sample have a difference that low molecular PCBs mainly existed in pine needle, whereas high molecular PCBs were mainly existed in soil sample because of their different vapor pressure and octanol-air partitioning coefficient(K_{OA}) of each congeners.

Correlation coefficients(r) of PCB congeners simultaneously detected in soil and pine needle were significant ($r > 0.71$, $p < 0.01$), which showed that PCB congeners patterns of atmosphere could be estimated in using pine needle and soil sample indirectly. The contributions(%) of higher molecular PCBs(>penta-CB) to total PCBs in soil sample were higher than those of pine needle and the contribution of lower molecular PCBs(<tetra-CB) in soil sample were lower than those of pine needle, which showed that dry gaseous deposition was a principal pathway of PCBs accumulation in pine needle.

Keywords: Soil, pine needle, deposition, PCBs

*Corresponding author E-mail : hgyeo@smba.go.kr

I. 서론

Polychlorinated biphenyls(PCBs)와 같은 잔류성유기염소계물질(persistent organic pollutants: POPs) 또는 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds : SOCs)은 중간정도의 증기압(moderate vapor pressure), 비극성(nonpolar) 및 낮은 분해성(low degradability)으로 전 지구적으로 생성 및 소멸을 반복하며 대류권내에서 오랜기간 존재한다¹⁾. 특히 PCBs는 SOCs로 기온이 낮을 때는 대기중 PCBs가 토양, 식물잎, 수계 등 각종 환경 매체에 침착되었다가 기온이 높아지면 이들 환경 매체로부터 대기 중으로 재회발 되어 나뭇잎의 왁스(wax)나 지질(lipid)에 침착되며, 나뭇잎에 침착된 PCBs는 낙엽에 의하여 다시 토양에 재침착 된다²⁾. 이러한 PCBs의 자연계에서의 순환시스템 때문에 대기와 나뭇잎, 토양간 PCBs 농도는 매우 밀접한 상관관계를 가지고 있으며 나뭇잎과 토양은 PCBs를 저장하고 배출하는 중요한 PCBs의 2차 발생원으로 인식되고 있다³⁾. 그러나 SOCs인 PCBs는 분자에 치환된 염소수(homologue)에 따라 휘발성이 상이하므로 대기 중에서 각 homologue별 가스/입자상 분율이 다르고 대기와 토양, 나뭇잎간 순환 메카니즘도 달라진다⁴⁻⁶⁾. 그러므로 대기중 PCBs homologue별 나뭇잎과 토양으로의 침착 메카니즘을 이해하는 것은 자연계에서 PCBs 순환 메카니즘을 이해하는 중요한 요소이다. 그러나 지금까지 대부분의 연구는 대기중 PCBs가 젖소의 먹이인 목초에 침착되는 것에 국한되어 연구가 진행되어 왔다⁷⁾. 그러나 목초는 토양에 접해 있어서 대기중 PCBs가 침착되기도 하지만 강우시 빗물에 튼 토양입자나 바람에 의하여 비산된 조대 토양먼지가 목초에 쉽게 부착

된다. 그러나 목초와는 달리 나뭇잎은 지상에서 일정한 높이 이상에서 자라기 때문에 강우나 바람에 의한 조대 토양입자의 영향이 적고 대부분이 대기중 PCBs의 침착에 의한 영향만을 받기 때문에 목초와는 다른 침착 메카니즘에 의하여 PCBs가 침착될 것으로 생각된다. 나뭇잎 중에서도 소나무 잎은 다른 나뭇잎보다 잎의 상피(cuticle)에 왁스(wax)와 지질(lipid)이 많아서 친지질성인 PCBs의 침착이 쉽다^{8,9)}. 또 다른 수종에 비하여 잎의 수명이 길고 잎의 특성상 대기중 PCBs가 잎에 누적 침착되므로 수년간의 대기중 PCBs 농도 변화에 대한 정보를 얻을 수 있으며 상록수이기 때문에 겨울에도 시료 채취가 가능하다는 장점이 있어 나뭇잎 중에서도 대기중 PCBs의 침착에 대한 연구를 하기에 가장 적합한 수종이다^{1,10,11)}. 이에 본 연구에서는 교외지역인 안성에서 자생하는 소나무 잎과 그 지역주변의 토양시료를 채취하여 대기중 PCBs 침착 특성 및 관련성을 파악하고자 한다.

II. 실험방법

1. 시료채취 및 전처리

토양시료의 전처리방법은 시료 15 g(wet weight)을 정확히 비이커에 분취하여 수분 제거를 위해 무수황산나트륨(anhydrous sodium sulfate)과 혼합하였다. 혼합물은 100 ml glass timple로 옮겼으며, 이때 농도보정 및 회수율 산정을 위해 시료에 surrogate로 ¹³C₁₂-labelled PCBs를 spiking하였다. 시료는 디클로로메탄(dichloromethane) 100 ml을 이용해서 soxhlet에서 24시간 추출하였다. timple은 사용 전

450℃에서 12시간 이상 구운 후 식힌 것을 사용하였다. 추출한 시료 중 수분을 다시 한 번 제거하기 위해, 컬럼에 무수황산나트륨 15g을 충전하여 시료를 통과하였다. 통과된 시료는 hexane 1 ml를 주입한 후 회전증발농축기로 약 1ml까지 농축하여 보관하였다. 소나무 잎의 전처리방법은 채취한 중별 소나무 잎 각각 15g과 헥산(hexane): 아세톤(acetone) (4:1 v/v) 혼합용매 100ml를 250 ml 갈색병에 넣고 초음파 추출기에서 2시간 연속추출 후 추출액을 250ml 플라스틱으로 옮긴 다음, 다시 헥산:아세톤 (4:1 v/v) 혼합용매 100ml를 가하여 1시간 더 추출하여 추출액을 합한 후 회전증발농축기(rota-evaporator: BUCHI 社, R-124)에서 2-3 ml 까지 농축한다. 농축된 토양시료와 소나무 잎은 분석시 방해물질로 작용하는 지질 및 엽록소를 제거하기 위하여 실리카 칼럼을 통과시킨다. 실리카 칼럼 하단부터 산성 실리카(acidified silica) 3g, 활성 실리카(activated silica: Merck 社, TA157134) 1.5g 및 무수 Na₂SO₄(Dulksan 社, GR grade)를 일정량 넣은 다음 헥산 30 ml로 충전 물질을 세척한 후 시료를 넣고 헥산 30 ml를 컬럼에 통과시킨다. 실리카 칼럼을 통과한 시료는 회전 증발농축기에서 약 1 ml까지 농축하였다.

그러나 실리카 칼럼 통과 후에도 제거되지 않는 오염물질 및 지질은 GPC(gel permeation chromatography) 컬럼(column)으로 다시 정제한다. Bio-Bead(Bio-RAD社, 152- 2750)가 충전된 GPC 컬럼은 헥산:DCM(1:1 v/v) 혼합용매를 90 ml를 사용하여 시료를 용출시키는데 용출시 처음 34 ml는 지질 및 불순물이 용출되는 부분이므로 버리고 나머지 56ml를 취하여 회전증발농축기로 2ml 정도

까지 농축하여 keeper로 dodecane(Sigma社, D-4259), internal standard로서 4,4'-dibromooctafluorobiphenyl(4,4'-DBOB) 50 μ l를 spike한 다음 Hot plate 위에서 질소로 최종부피를 50 μ l까지 증발시킨 후 HRGC/HRMS (high resolution mass spectrometry, Hewlett-Parkard 6890II /JMS-700)을 이용하여 PCBs를 분석하였다¹²⁾(Table 1).

Table 1. Analytical conditions of PCBs with HRGC/HRMS.

Instrument	HRGC/HRMS
Column	DB-5MS capillary column length 60m \times 0.25mm, film thickness 0.25 μ m
Inlet	Splitless
Aux temp.	300 $^{\circ}$ C
Injection volume	1 μ l
Temp. program	150 $^{\circ}$ C for 2 min. 4 $^{\circ}$ C/min. to 320 $^{\circ}$ C 320 $^{\circ}$ C for 10 min
Carrier gas	He(99.9999%)
Total run time	51 min.

2. 정도관리

토양시료와 소나무 잎을 이용한 PCBs의 정도관리는 다음과 같다. PCBs의 정도관리를 위해서 회수율 실험(recovery analysis), 중복실험(duplicate analysis)등을 실시하였다. 회수율 실험은 시료의 전처리 과정(시료의 추출, 농축 및 정제)에서 필연적으로 수반되는 시료의 손실을 보정하기 위해 7종의 PCB surrogate를 이용하여 시료의 전처리 과정과 동일한 조작을 행한 후 분석된 농도와 spiking한 농도를 비교하여 회수율을 산정하였다.

Table 2. Concentration of PCB congeners in pine needles (pg/g DW).

Homolog	No of congener	Pine needle sample		Soil sample	
		Conc., (pg/g DW)	Sum (pg/g DW)	Conc., (pg/g DW)	Sum (pg/g DW)
Tri-CB ¹⁾	27	421.87	881.88	- ²⁾	-
	28	460.01		-	
Tetra-CB	40	21.45	211.21	-	55.73
	44	21.84		-	
	47	34.85		22.44	
	49	31.09		-	
	52	32.62		25.08	
	60	19.83		8.21	
	61	14.54		-	
	66	21.30		-	
Penta-CB	74	13.70	15.88	-	73.19
	87	-		10.30	
	101	-		13.41	
	105	-		13.84	
	110	-		14.66	
	114	-		6.27	
	119	15.88		-	
Hexa-CB	126	-	16.51	14.71	99.74
	138	2.44		12.71	
	141	6.12		4.87	
	149	-		18.58	
	151	-		10.76	
	153	7.84		18.76	
	155	-		1.82	
	156	0.11		11.03	
	157	-		9.19	
	167	-		6.18	
Hepta-CB	169	-	17.94	5.85	47.30
	170	-		8.38	
	180	10.76		11.70	
	183	-		5.74	
	185	-		8.02	
	187	7.18		7.86	
Octa-CB	194	-	2.27	5.60	6.07
	198	2.27		6.07	
Deca-CB	209	7.62	7.62	5.52	5.52
Total PCBs		1153.30		287.55	

¹⁾ CB: Chlorinated Biphenyl, ²⁾ - : Not detected

그 결과 토양시료에서의 PCB surrogate (¹³C₁₂-labelled PCBs)의 회수율(n=18)은 각각 PCB 28(89±7%), PCB 52(71±9%), PCB 101(86±5%), PCB 153(74±18%), PCB 138(100±13%), PCB 180

(101±11%) 및 PCB 209(82±7%)로 나타났다. 또한 소나무 잎의 경우는 PCB 28(100.5±8%), PCB 52(99±19%), PCB 101(110±17%), PCB 153(115±19%), PCB 138(109±17%), PCB 180(119±

17%) 및 PCB 209($106 \pm 15\%$)로 평균 108 %의 양호한 회수율을 나타내었다. 채취한 토양 시료를 무작위로 2회씩 추출 (sample-1, sample-2)하여 중복실험을 하였고 각각의 시료에서 검출된 PCB 동질체에 대한 회귀분석을 행하였다. 그 결과 결정계수(R^2)는 $0.83(p < 0.001)$ 이었으며 회귀식의 기울기는 $0.95(p < 0.001)$ 로 양호한 결과를 나타내었다. 또한 소나무 잎을 이용한 중복실험 결과를 살펴본 결과, 결정계수(R^2) 및 회귀식의 기울기가 각각 $0.92(p < 0.001)$, $0.99(p < 0.001)$ 로 토양과 마찬가지로 양호한 결과를 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 총 PCBs(Σ PCBs)의 농도

표 2는 소나무 잎과 토양시료에서 검출된 PCBs의 농도를 나타낸 것이다. 소나무 잎에서 검출된 PCB congeners의 종류는 PCB 27, 28(tri-CBs), 40, 44, 47, 49, 52, 60, 61, 66, 74(tetra-CBs), 119(penta-CBs), 138, 141, 153, 156(hexa-CBs), 180, 187(hepta-CBs) 및 209(deca-CB)로 39종의 분석 대상 물질 중 19종이 검출되었다. 또한 토양중 검출된 PCB congeners의 종류는 47, 52, 60(tetra-CBs), 87, 101, 105, 110, 114, 126(penta-CBs), 138, 141, 149, 151, 153, 155, 156, 157, 167, 169(hexa-CBs), 170, 180, 183, 185, 187, 194(hepta-CBs), 198(octa-CB) 및 209(deca-CB)로 39종의 분석대상 물질 중 27종이 검출되어 소나무 잎에서 검출된

PCB congeners 보다 8종이 토양에서 더 검출되었다.

소나무 잎과 토양에서 검출된 PCB congeners의 합인 총 PCBs(Σ PCBs)의 농도는 각각 1153 pg/g DW , 288 pg/g DW 로 소나무 잎 중 총 PCBs의 농도가 토양의 총 PCBs 농도보다 4배 더 높게 나타났다. 이는 토양에서는 검출되지 않고 소나무 잎에서만 검출된 PCB 27과 28의 농도가 각각 422 , 460 pg/g DW 로 매우 높게 나타났기 때문으로 판단된다. 그래서 두 매트릭스(소나무와 토양)에서 동시에 검출된 PCBs의 총합을 구한 결과, 소나무 잎과 토양에서 각각 132 , 134 pg/g DW 로 매우 유사하게 나타났다.

2. 동족체(homolog)의 농도

그림 1은 소나무 잎과 토양시료에서 검출된 PCB homologs의 농도 분포를 나타낸 것이다. 소나무 중 PCB homologs의 농도는 tri-CBs > tetra-CBs > hepta-CB > hexa-CBs > penta-CBs > deca-CB > octa-CB 순으로 검출된 homologs 중 가장 저

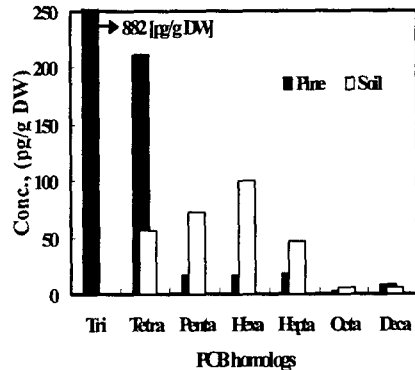


Fig. 1. Homologs concentration of PCBs in pine needle and soil sample.

분자 PCBs인 tri-CBs가 최대농도를 고분자 PCBs인 octa-CB가 최소농도를 보였으며 penta-, hexa-, hepta-CBs의 농도는 매우 유사하게 나타났다. 대기 중 존재하는 가스/입자상 SOCs의 식물로의 유입은 입자상 성분의 건성/습성침착(dry/wet deposition) 보다는 가스상 성분의 침착이 중요한 경로라고 보고하였다^{13,14)}. Trapp와 Matthies¹⁵⁾는 토양 중 PCDD/F의 휘발실험을 통해 식물이 지표면에 접해 있거나, 오염이 심한 토양을 제외하고는 토양에 의한 영향은 매우 작다고 보고하였다. 또한 Tojo 등¹⁶⁾과 Ok 등¹⁷⁾은 소나무 잎에 침착되는 대기 중 유기염소계 화합물은 대부분 가스상 성분에 의해 좌우된다고 보고하였다. 위의 여러 연구자들의 보고와 같이 PCBs와 같은 SOCs의 식물로 이동경로는 토양에 의한 영향보다는 대기에 의한 가스상 성분의 침착이 주된 이동 메카니즘이라고 할 수 있다. 그러므로 본 연구에서 조사된 소나무 잎에서 검출된 PCBs의 대부분은 tri-와 tetra-CBs로 대기 중 가스상 성분의 침착에 의한 결과로 판단된다^{1,12)}.

토양에서 검출된 PCB homologs의 농도는 hexa-CB > penta-CB > tetra-CB > hepta-CB > deca-CB > octa-CB로 소나무잎에서 최대농도를 보인 tri-CBs는 검출되지 않았으며 hexa-CB가 최대농도를 보인 반면 octa-CB가 최소농도를 보여 소나무 잎에 비해 고분자 PCB homologs의 토양으로 침착이 주된 이동 메카니즘임을 확인할 수 있었다. 특히, 토양 중 penta-CB 이상의 PCBs homologs 농도는 소나무 잎에 비해 높았으며 그 예로 penta-, hexa-, hepta-CB의 합이 각각 50 pg/g DW(소나무잎), 220pg/g DW(토양)로 토양이 소나무

잎에 비해 4배 이상 높은 농도를 보였다.

또한 소나무잎과 토양시료에서 총 PCBs 중 각각의 homologs가 차지하는 비율(%)을 파악한 결과, 소나무 잎의 경우 tri-CB(76.5%), tetra-CB(18.3%)로 두 homologs의 합이 총 PCBs 중 95%를 차지한 반면 나머지 homologs(penta-, hexa-, hepta-, octa-, deca-CB)는 2%미만을 나타내었으며, 반면 토양의 경우는 hexa-CB(34.7%), penta-CB(22.5%), tetra-CB(19.4%), hepta-CB(16.5%)이었고 나머지는 2%미만이었다. 위의 결과에서도 보듯이 소나무 잎에 침착된 PCBs는 낮은 분자량을 갖고 대기 중에서 가스상 성분으로 존재하는 것이 주로 나타난 반면 토양의 경우는 고분자 PCBs로 대기 중에서 입자상 성분으로 존재하는 PCBs가 주종을 이루었다.

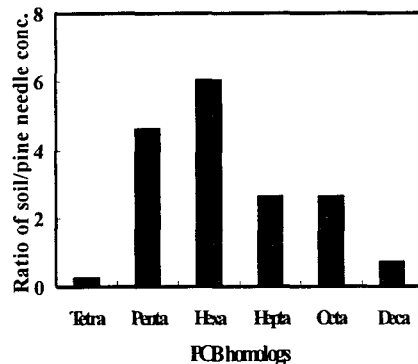


Fig. 2. Homolog ratio of soil/pine needles concentration.

그림 2는 토양과 소나무 잎에서 검출된 PCB homologs의 농도비를 나타낸 것이다. 토양/소나무의 homologs의 비가 1이상인 것은 penta-, hexa-, hepta-, octa-로 hexa-CB가 6.0으로 최대를 나타내었다. 즉, tri-와 tetra-CB와 같은 저분자 PCB homologs에 비해 고

분자 homologs(penta-CBs이상)에서 토양/소나무 homologs 비가 높게 나타났다. 이는 염소치환수가 적은 homologs일수록 K_{OA} (옥탄올/공기 분배계수)값이 작고 휘발성이 강하여 나뭇잎, 수계(water system) 및 토양에 침착되었다가 기온이 높아지면 대기 중으로 재휘발 되기가 쉽지만 반대로 염소치환수가 큰 homologs일수록 K_{OA} 값이 커서 나뭇잎, 수계 및 토양에 침착된 후 대기 중으로 재휘발 되기 어렵다¹⁸⁻²⁰. 그러므로 염소치환수가 적은 PCBs일수록 대기 중에서 가스상 분율이 높아 소나무 잎에 침착이 잘되며, 소나무 잎에 침착된 PCBs 일부는 잎 표면의 왁스층에서 320 nm 이하의 자외선에 의하여 광분해되거나 대기 중으로 재휘발되지만 침착되는 양이 제거되는 양보다 더 많기 때문에 소나무 잎에 누적침착이 된다²¹⁻²⁵.

그러나 PCB중 염소치환수가 많은 homologs는 대기 중에서 주로 입자상으로 존재한다⁷. 입자가 소나무 잎에 부착되면 입자에 포함되어 있던 PCBs중 일부는 잎의 wax로 이동하

여 침착되기도 하고 입자 중에 그대로 남아있기도 하지만 잎에 부착된 입자들 위에 부착된 입자들은 입자들 간의 부착력이 비교적 약하여 강우나 바람에 의하여 쉽게 제거되므로 소나무 잎에 누적침착이 거의 일어나지 않는다²⁰. 그러나 토양에는 대기중 가스상과 입자상 PCBs가 건식과 습식 두 메카니즘에 의하여 침착되며 나뭇잎에 침착되어 있던 PCBs도 낙엽과 함께 다시 토양으로 재유입된다^{26,27}. 토양에 침착된 PCBs중 염소치환수가 적은 homologs는 기온이 높을 때는 대기 중으로 재휘발되지만 염소치환수가 많은 homologue는 토양중 유기물에 강하게 흡착된다. 토양에 흡착된 PCBs의 일부는 자외선에 의하여 광분해되거나 토양미생물에 의해서도 분해가 되지만 PCBs는 난분해성으로 자연계에서 분해되지 않고 잔류하는 기간이 길기 때문에 토양에 누적침착이 일어나는 것으로 판단된다^{26,27}.

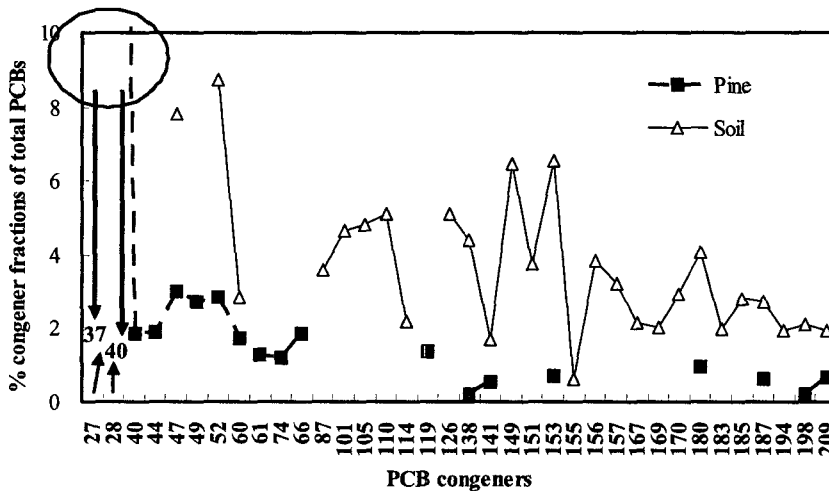


Fig. 3. Contribution(%) of PCBs congeners for total PCBs in pine needle and soil sample.

3. 동질체(congener)의 농도

그림 3은 소나무 잎과 토양에 침착된 각 PCB congeners의 총 PCBs에 대한 농도 비율(%)을 나타낸 것이다. 소나무 잎에서 최대와 최소 농도를 보인 congeners는 각각 PCB 28과 PCB 156이었으며 토양의 경우는 각각 PCB 52와 PCB 155이었다. 그러나 소나무 잎에서 검출된 저분자 PCBs (<tetra-CB)는 토양시료에서 거의 검출되지 않았으며 토양시료에서 검출된 고분자 PCBs (>penta-CB)는 소나무 잎에서 거의 검출되지 않았다. 즉, 소나무 잎에서는 저분자 PCB congeners가 주로 검출된 반면 토양시료에서는 고분자 PCB congeners가 주로 검출되었음을 확인할 수 있었다. 총 PCBs에 대한 congeners의 농도 비율을 살펴본 결과, 소나무 잎에서는 PCB 27과 PCB 28이 각각 37%과 28%로 전체의 65%를 차지하였으며 저분자 PCBs의 농도 비율이 고분자 PCBs의 농도 비율에 비해 매우 높은 수준을 보였다. 토양시료의 농도 비율은 대부분이 저분자 PCBs에 비해 penta-CB이상(PCB 47, 52제외)의 고분자 PCB congeners의 비율이 높았다. 이것은 대기중 PCBs의 소나무 잎으로 침착되는 주 경로가 건식 가스상 침착이며, 저분자 PCBs congeners일수록 대기중에서 가스상 성분이 입자상에 비해 높기 때문에 소나무 잎 중에 저분자 PCB congeners의 농도가 증가한 것으로 판단된다. 반면 토양시료는 가스상과 입자상 PCB congeners가 건식과 습식으로 동시에 침착되지만 저분자 PCBs는 토양에 침착되었다가 휘발성이 강하여 재휘발되므로 누적 침착율이 적은 반면 고분자 PCB congeners는 주로 입자상

으로 존재하고 가스상에 비해 휘발성도 적어 토양에 계속적으로 누적 침착되기 때문으로 판단된다. 또한, 소나무 잎과 토양에서 동시에 검출된 congener간의 상관분석결과, 상관계수가 0.72 ($p < 0.05$)로 유의한 수준을 보였다. 즉, 소나무 잎과 토양과 같은 passive air sampler(PAS)는 주변 대기 중에 존재하는 PCB congeners의 오염도를 간접적으로 파악할 수 있는 좋은 방법임을 확인할 수 있었다.

IV. 결론

교외지역인 안성에서 자생하는 소나무 잎과 주변지역의 토양시료를 채취하여 대기중 PCBs의 침착특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 소나무 잎과 토양시료에서 검출된 총 PCBs의 농도는 소나무 잎이 토양에 비해 4배정도 높은 농도를 보였으며, 두 메트릭스에서 동시에 검출된 총 PCBs의 농도는 매우 유사하였다.

2) 각 PCB congeners에 대한 총 PCBs의 농도 비율은 저분자 PCBs의 경우 소나무 잎에서 높고, 고분자 PCBs의 경우 토양에서 더 높은 수준을 보였다.

3) 소나무 잎과 토양시료에서 동시에 검출된 PCB congeners의 상관분석 결과 유의한($p < 0.001$) 값을 나타내어 주변 대기질의 PCBs congeners 패턴 및 농도 프로파일을 간접적으로 파악할 수 있었다.

4) 소나무 잎에서는 저분자 PCBs가 주로 존재한 반면, 토양시료에서는 고분자 PCBs가 주로 누적 침착됨을 확인 하였다.

사 사

이 논문은 2005학년도 동남보건대학 학술연구비 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. Hyun-Gu Yeo, Min-Kyu Choi, Man-Young Chun, Tae-Wook Kim, Young-Sunwoo: Estimation of Bio-Monitoring for PCBs Concentration in Air Using Plant, *KOSAE*, 18, 265-274, 2002.
2. 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.
3. Safe, S., Brown, K. W., Donnelly, K. C., Anderson, C. S., Markiewicz, K. V., McLachlan, M. S., Reisch, A. and Hutzinger, O.: Polychlorinated Dibenzop-dioxins and Dibenzofurans Associated with Wood-Preserving Chemical Sites: Biomonitoring with Pine Needles, *Environ. Sci. Technol.* 26(2), 394-396, 1992.
4. Correa, O., Rifai, H., Raun, L., Suarez, M. and Koenig, L.: Concentrations and vapour-particle partitioning of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in ambient air of Houston, TX, *Atmos. Environ.* 38(39), 6687-6699, 2004.
5. Mandalakis, M., Manolis, T., Tsoga, A. and Stephanou, E. G.: Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece), *Atmos. Environ.* 36(25), 4023-4035, 2002.
6. Oh, J. O., Choi, J. S. and Chang, Y. S. : Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzop-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models, *Atmos. Environ.* 35(24), 4125-4134, 2001.
7. Thomas, G., Jones, J. L., and Jones, K. C.: Polychlorinated dibenzop-dioxin and furan(PCDD/F) Uptake by Pasture, *Environ. Sci. Technol.* 36(11), 2372-2378, 1998.
8. Chun, M. Y.: A study on the deposition of PCBs in air on coniferous needles, *J. of KSEE*, 20(10), 1377-1383, 1998.
9. Shim, I. Y., Yeo, H. G., Choi, M. G., Kim, T. W., and Chun, M. Y.: Spatial distribution of PCBs using pine needles, *J. of KSEE*, 24(12), 2227-2237, 2002.
10. Eriksson, G., Jensen, S., Kylin, H., and Strachan, W.: The pine needles as a monitor of atmospheric pollution, *Nature* 341(7), 42-44, 1989
11. Guardo, A. D., Zaccara, S., Cerabolini, B., Acciarri, M., Terzaghi, G. and Calamari, D.: Conifer needles as passive biomonitors of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source, *Chemosphere* 52(5), 789-797, 2003 .

12. Lee, R. G. M. and Jones, K. C.: Gas-Particle Partitioning of Atmospheric PCDD/Fs: Measurement and Observations on Modeling, *Environ. Sci. Technol.* 33 (20), 3596-3604, 1999.
13. Bacci, E, Cerejerira, M. J., Gaggi, C., Chemello, G., Calamari, D. and Vighi, M.: Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : the azalea model. *Chemosphere*, 21, 525-535, 1990a.
14. Bacci, E, Calamari, D, Gaggi, C. and Vichi, M.: Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves: experimental measurement and correlation, *Environ. Sci. Technol.*, 24, 885-889, 1990b.
15. Trapp, S. and Matthies, M.: Modelling volatilization of PCDD/F from soil and uptake into vegetation, *Environ. Sci. Technol.*, 31, 71-74, 1997.
16. Tojo, T., Matsuda, M., Kawano, M. and Wakimoto, T.: Investigation on plant leaf as an indicator of air pollution by PCDDs/Fs, *Organohalogen Compounds*, 36, 401-404, 1998.
17. Ok G., Moon, H. B. and Ji, S. H.: Concentration levels and behavior characteristics of PCDDs/Fs in atmosphere, *Organohalogen Compounds*, 43, 209-212, 1999.
18. Cousins, I. T. and Jones, K. C. : Air-soil exchange of semivolatile organic compounds(SOCs) in UK, *Environ. Pollu.* 102, 105-118, 1998.
19. Thomas, G., Smith, K. E. C., Sweetman, A. J., and Jones, K. C.: Further studies of the air-pasture transfer of polychlorinated biphenyls, *Environmental Pollution*, 102, 119-128, 1998.
20. McLachlan, M. S., Welsch-Pausch, K. and Tolls J.: Field Validation of a Model of the Uptake of Gaseous SOC in *Lolium multiflorum*(Rye Grass). *Environ. Sci. Technol.* 29(8), 1998-2004, 1995.
21. Niu, J. F., Chen, J. W., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F. L., Kettrup, A. and Schramm, K. W.: Photodegradation of PCDD/Fs adsorbed on spruce(*Picea abies* (L.) Karst) needles under sunlight irradiation, *Chemosphere* 50(9), 1217-1225, 2003.
22. Niu, J. F., Chen, J. W., Martens, D., Henkelmann, B., Quan, X., Yang, F. L. Seidlitz, H. K. and Schramm, K. W.: The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs adsorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst) needles, *Science of the total Environment*, 322, 231-241, 2004a.
23. Niu, J. F., Chen, J. W., Quan, X., Yang, F. L., Henkelmann, B. and Schramm, K. W.: Effects of UV-B on Photochemical Behavior of Fly Ash Particle-Associated PCDD/Fs, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 73, 717-724, 2004b.
24. Dolinova, J., Klanova, J., Klan, P. and Holoubek, I.: Photodegradation of organic pollutants on the spruce needle wax surface under laboratory conditions,

- Chemosphere* 57(10), 1399 ~1407, 2005.
25. Matejke, P., Pleserova, L., Budnova, G. and Havirova, K.: Vibrational biospectroscopy : what can we say about the surface wax layer of Norway spruce needles, *J. Mol. Struct.* 565566, 305-310, 2001.
26. Koester, C. J., and Hites, R. A.: Wet and Dry Deposition of Chlorinated Dioxins and Furans, *Environ. Sci. Technol.* 26(7), 1375-1382, 1992.
27. Halden, R. U. and Dwyer, D. W.: Biodegradation of Dioxin-Related Compounds: A Review, *Bioremediation Journal* 1(1), 11-25, 1997.