

소나무잎에 침착된 PAHs 특성

천 만 영*

한경대학교 환경공학과

Characteristics of PAHs Absorbed on Pine Needles

Man Young Chun*

Department of Environmental Engineering, Hankyung National University 67-1,
Suckjungdong, Ansung, Gyeonggi-do 456-749, Korea

ABSTRACT

The characteristics of PAHs accumulated on pine needles which were used as passive samplers of atmospheric POPs were studied. Atmospheric PAHs were accumulated on pine needles. The absorbed rate of PAHs was higher in gaseous state than in particulate and is not constant. The accumulation rate did not change too much among different classes of pine trees. Therefore young pine needles is better as a passive sampler of atmospheric PAHs for short monitoring period.

Key words : passive sampler, pine needles, PAHs, accumulation

서 론

다환방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), 다이옥신/퓨란(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans, PCDD/Fs) 및 polychlorinated biphenyls (PCBs)등 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)은 대기를 통하여 장거리 이동되며 기온이 낮아지거나 강우에 의하여 대기 중 POPs는 식물, 토양, 수계에 견식 및 습식 침착되고 또 기온이 높아지면 이를 환경매체로부터 대기 중으로 휘발되므로 대기 중 POPs 농도를 아는 것은 POPs의 환경 중에서의 순환을 이해하는데 대단히 중요하다(Eitzer and Hites *et al.*,

1989).

대기 중 POPs 농도를 측정하기 위해서는 PUF sampler를 사용하여 시료를 채취하는데, PUF sampler는 고가일 뿐만 아니라 가동시 전원이 필요하므로 여러 장소에서 동시에 대기시료를 채취하거나 전원을 이용할 수 없는 지역에서는 사용이 어렵다. 이러한 문제점 때문에 많은 장소에서 동시에 시료를 채취하거나 전원이 공급되지 않는 외딴 지역에서 대기시료를 채취할 경우 passive sampler는 아주 편리한 시료채취 도구이다(천만영, 1998; 천만영과 김태옥, 1998; 심일용 등, 2002; 최성득과 장윤석, 2005).

지금까지 대기 중 POPs의 passive sampler로는 주로 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양 등을 사용하였다(Meredith *et al.*, 1987; Bacci *et al.*, 1992; Safe *et al.*, 1992; Mulr *et al.*, 1993; Strachan *et al.*, 1994; Leed *et al.*, 1996; 천만영, 1998a; Hanari *et al.*,

*To whom correspondence should be addressed.

Tel: +82-31-670-5172, Fax: +82-31-672-6073

E-mail: mychun@hknu.ac.kr

1999; Aboal *et al.*, 2001; 심일용 등, 2002; Ok *et al.*, 2002; Guardo *et al.*, 2003; Kylin *et al.*, 2003). 그러나 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양 등은 지역별 대기 중 POPs 농도를 상호·비교할 때에는 유용하지만 대기 중 POPs 농도를 계산할 수는 없다. 이러한 이유로 최근에는 shelter 안에 PUF, XAD-2 및 SPMDs 등을 넣어서 바람과 광분해로 생기는 영향을 줄이고 대기 중 POPs 농도를 계산할 수 있는 passive sampler를 개발하여 사용하고 있다. 그러나 PUF, XAD-2 및 SPMDs를 이용한 passive sampler 역시 PUF sampler만큼 고가의 장비는 아니더라도 제작단가가 제법 높고 시료채취 전에 흡착제의 cleaning 단계를 거쳐야 하며 시료채취를 위하여 sampler의 설치와 수거를 해야하므로 불편하고 번거로운 점이 많다. 특히 가스상은 흡착제에 흡착이 잘되지만 입자상은 흡착이 어려워 입자상 물질 농도 측정에는 다소의 오차가 발생하는 단점이 있다(최성득과 장윤석, 2005). 그러나 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양 등을 passive sampler로 이용하는 bio-monitoring 방법은 대기 중의 POPs 농도를 측정할 수는 없지만 shelter의 제작이나 흡착제의 cleaning 같은 예비단계가 없고, 언제 어디서나 시료의 채취가 가능하여 대단히 편리하고 경제적이므로 단순하게 각 지역별 POPs 농도를 상호·비교할 경우에는 아주 유용하다.

Bio-monitoring에 이용하는 나뭇잎, 나무껍질, 이끼 및 토양 중에서도 소나무잎은 세계의 많은 지역에 자생하고 있어 시료의 채취가 용이하고 많은 연구자들이 사용하고 있어서 자료의 호환성이 좋으며, 다른 수종보다 잎의 상피(cuticle)에 왁스(wax)가 많아 친유성인 POPs의 침착이 쉽다. 또 소나무잎은 다년생이며 다른 나뭇잎과는 달리 잎의 내부구조의 특성 때문에 대기 중 POPs가 잎에 누적 침착되므로 장기간의 대기 중 POPs 농도변화에 대한 정보를 얻을 수 있고, 상록수로서 겨울에도 시료 채취가 가능하므로 나뭇잎 중에서도 passive sampler로 가장 많이 이용한다(Safe *et al.*, 1992; Strachan *et al.*, 1994; 천만영, 1998, 2005; 유시균 등, 1999; Hanari *et al.*, 1999; 심일용 등, 2002; Ok *et al.*, 2002; Guardo *et al.*, 2003; Kylin *et al.*, 2003). 그러나 나뭇잎에 침착되는 POPs 농도는 잎이 자라는 높이, 풍속과 통풍량, 자외선과 대기에 노출된 시간, 나뭇잎의 종류, POPs의 옥탄올-공기 분배계수

(octanol-air partitioning coefficient, K_{oa}) 및 가스/입자상 분율 등 자라는 환경과 POPs의 물리·화학적 특성에 따라 다르게 나타난다. 그러므로 PCBs, 난분해성 유기염소계 농약(organochlorine pesticides, OCPs) 및 PCDD/Fs가 소나무잎에 침착될 때의 특성에 대한 연구는 이미 많이 수행되었다(천만영, 1998, 2005; 천만영과 김태욱, 1998; 유시균 등, 1999). 그러나 PAHs에 대한 연구는 아직 미미하여 몇몇 연구자들이 각 지역의 소나무잎을 채취하여 잎에 침착된 PAHs 농도를 비교한 정도에 머물러 있으며 PAHs가 소나무잎에 침착될 때 가스/입자상 분율에 따른 누적침착 여부, 소나무잎 종류에 따라 침착율에 차이가 있는지 등의 연구는 수행된 적이 없다(유시균 등, 1999; Ok *et al.*, 2002). 대기 중 PAHs가 소나무잎에 침착될 때의 특징에 대한 사전 지식없이 각 지역의 소나무잎을 채취하여 PAHs 농도를 분석하고 비교하면 시료채취 시 발생하는 오차 때문에 잘못된 결론에 도달할 가능성성이 크다.

본 연구는 대기 중 PAHs가 소나무잎에 침착될 때 누적침착이 일어나는지, 또 대기 중 PAHs가 수종이 서로 다른 소나무잎에 침착될 때 수종 간 침착농도에 차이가 있는지를 밝혀 소나무잎을 대기 중 PAHs의 passive sampler로 사용할 때 시료채취에 의한 오차를 줄이는 데 연구의 목적이 있다.

재료 및 방법

1. 시약

정제용 내부표준물질(internal surrogate standard; naphthalene-d₈, acenaphthene-d₁₀, anthracene-d₁₀, chrysene-d₁₂, perylene-d₁₂)와 첨가용 내부표준물질(recovery surrogate standard; 4,4-dibromo-octafluoro-biphenyl)는 Supelco에서 구매하여 사용하였고 용매인 dichloromethane (DCM), acetone 및 n-hexane은 HPLC grade (J.T. Baker)를 사용하였으며 n-hexane은 중류하여 사용하였다.

Na₂SO₄ (anhydrous granular, Shinyo pure chemical), SiO₂ (70~230 mesh ASTM, Merck)와 Al₂O₃ (Neutral grade 1, BDH)는 전기로에서 약 12시간 baking한 후 활성을 유지하기 위하여 130°C의 오븐에 넣어 두고 사용하였다. GPC column에 사용된

Bio-beads는 Bio Rad사의 S-X3, 40~80 μm 를 사용하였으며, 분석에 사용된 PAHs calibration standard는 Supelco의 16가지 PAHs 혼합물(EPA 610 PAHs mix)을 구매하여 사용하였다.

2. 시료채취

시료는 1년생부터 3년생까지의 소나무잎(*Pinus koraiensis*)을 년도 별로 따로 채취하였고, 시료채취 장소는 차량통행이 많은 국도 6차선 간선도로에서 약 20 m 정도 떨어진 아파트의 녹지공간에서 동절기(2008년 1월 30일)에 채취하였다. 시료는 통풍이 잘되는 반경 5 m 이내에서 자라는 동일 수종의 3그루의 소나무에서 모든 방향에서 자라는 소나무잎을 골고루 채취하였고, 강우시 지표에서 뛰어 오르는 토양의 영향을 배제하기 위하여 지상 1.5~1.8 m에서 자라는 소나무잎만 채취하였다. 채취한 시료는 알루미늄 호일에 싸서 PE 지퍼백에 넣어 밀봉한 후 아이스박스에 담아 실험실로 운반하였으며, 분석 시까지 -20°C 냉동고에 보관하였다. 소나무의 수종 간 PAHs 침착 차이를 알아보기 위해서는 환경대학 캠퍼스에서 반경 10 m 내의 통풍이 잘 되는 곳에서 자라는 서로 다른 4종의 소나무에서 2년생의 잎을 상기와 동일한 방법으로 채취하였다.

3. 추출 및 시료 건조

나뭇잎 중 PAHs의 추출은 소나무잎을 약 2 cm 정도로 잘라 vial에 넣고 DCM 50 mL로 1시간 추출한 다음 추출액을 round bottom flask로 옮기고 다시 DCM 50 mL로 1시간 더 추출하여 추출액을 합하여 시료로 사용하였다. 건시료 무게는 습시료 약 5 g을 95°C 에서 15시간 이상 건조시킨 후 전후 무게차로 측정하였다.

4. 전처리

1) Silica-alumina column

소나무잎 중 PAHs 추출액을 회전증발 농축기에 서 약 2~3 mL까지 농축한 다음 내경 11 mm, 길이 230 mm인 glass column에 밑에서부터 Al_2O_3 2.5 g, SiO_2 1.5 g, 무수 Na_2SO_4 약 2 g을 차례로 넣고 250 $^{\circ}\text{C}$ 전기로에서 12시간 이상 baking한 후 hexane :

DCM (1 : 1) 70 mL로 column을 세척하고 시료 주입 후 hexane : DCM (1 : 1) 70 mL로 용출하여 시료 중 엽록소와 지질을 제거하였다.

2) GPC column

Silica-alumina column만으로는 시료에 포함되어 있는 엽록소와 지질 등 방해물질이 충분히 제거되지 않으므로 내경 20 mm, 길이 220 mm 유리관에 Bio-beads 12 g을 충전시킨 GPC (gel permeation chromatography) column으로 다시 시료를 clean-up 하였다. Silica-alumina column으로 용출한 용매를 회전증발 농축기에서 약 1 mL까지 농축한 다음 GPC column에 넣고 hexane : DCM (1 : 1) 혼합용매 80 mL로 용출시켰다. 용출액의 처음 37 mL에는 엽록소와 지질이 포함되어 있으므로 버리고 나머지 43 mL는 PAHs fraction으로 분석에 이용하였다.

5. 분석

GPC column의 PAHs fraction을 회전증발 농축기에서 약 1~2 mL까지 농축한 다음 10 mL vial에 정량적으로 옮기고 keeper로서 n-nonane 50 μL 를 가한 후 hot plate 위에서 질소로 천천히 약 50 μL 까지 농축하여 GC-MS로 분석하였는데, Table 1은

Table 1. Analytical conditions of GC-MS for PAHs determination

GC	HP 6890
Detector	HP Mass Selective Detector 5973
Electron energy	70 eV
Injector	Splitless
Sample injection volume	1 μL
Carrier gas	He 1 mL/min
Column	HP-5MS HP Crosslinked HP ME Sioxane
Temperature programme	30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm film thickness 60°C for 1 min $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 130°C $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ to 300°C with a final hold of 15 min
Ionization mode	EI
Detection mode	SIM
Total run time	62 min
Injector temperature	300 $^{\circ}\text{C}$

GC-MS의 PAHs 분석조건이다.

6. QA/QC

PAHs의 정량 시 크로마토그램의 높이가 노이즈의 3배 이상인 것만 정량에 포함시켰으며, 정제용 내부표준물질(internal surrogate standard)로 사용된 5종의 deuterated PAHs를 이용하여 모든 전처리 과정에 대한 회수율을 평가한 결과 회수율은 42.5~105.1% ($n=6$), 변이계수(Coefficient of Variation, C.V)는 5.3~14.8%였으며 분자량이 작을수록 회수율은 낮고 변이계수는 커졌다. 시료마다 두 개의 시료(duplicate)를 만들어 분석하였는데, 두 시료 간 변이계수는 2.1~32.9%였으며, Naphthalene은

공시료(blank)의 피크가 너무 커서 계산에서 제외시켰다.

결과 및 고찰

1. 소나무잎에 침착된 PAHs 농도

Fig. 1은 소나무잎의 나이와 잎에 침착된 PAHs의 농도 간 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 회귀직선의 기울기가 양의 값이고 결정계수(coefficient of determination, R^2)가 0.8593 이상으로 커서 PAHs가 소나무잎에 누적침착 되지만, p값이 0.111 이상이어서 PAHs 농도가 일정한 비율로 누적침착

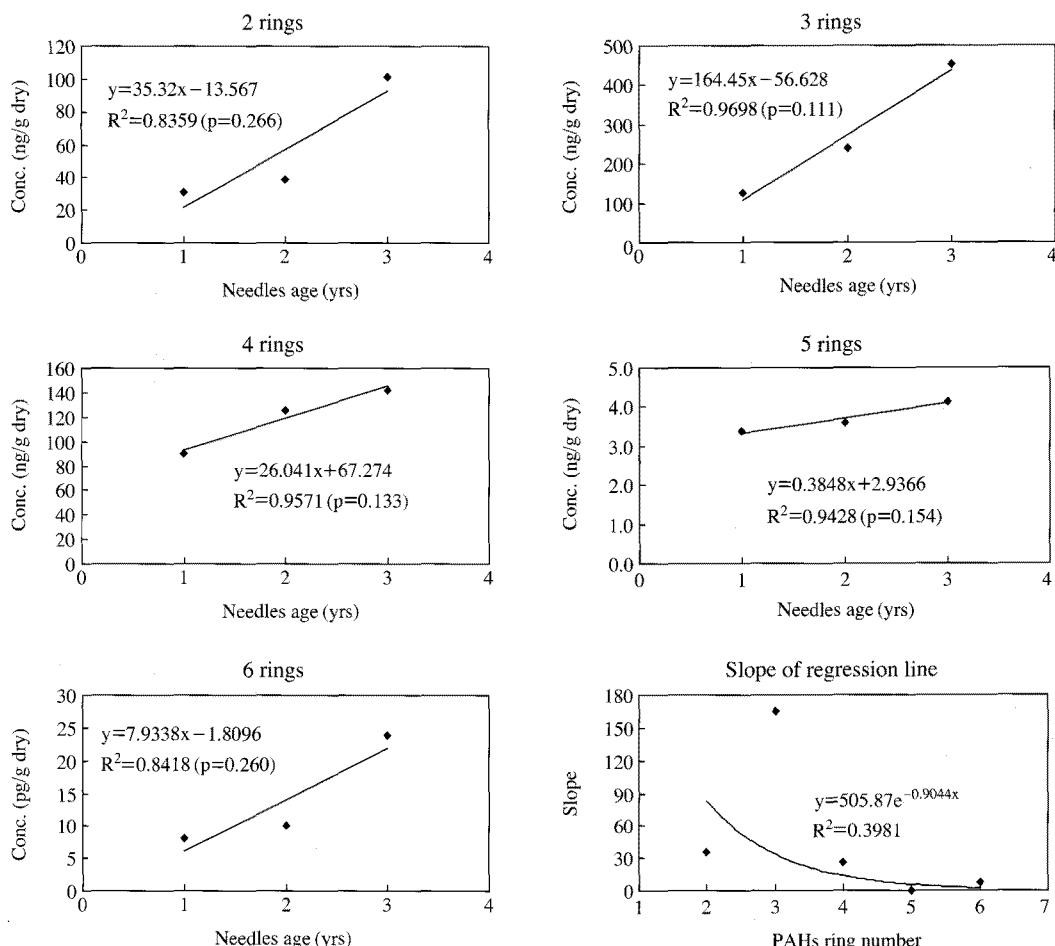


Fig. 1. Slope and coefficient of regression line (R^2) between age and sorbed PAHs concentrations on pine needles.

되지는 않았다. Fig. 1에서 PAHs의 고리(ring)수가 적을수록 회귀직선의 기울기는 크고 고리수가 많을수록 기울기는 적은 경향을 보였으나 예외적으로 2 ring의 기울기(35.32)보다는 3 ring의 기울기(164.45)가 더 큰 값을 보였고 6 ring(7.93)도 5 ring(0.38)보다 더 큰 값을 보였다.

Pausch *et al.*(1995)은 POPs가 대기 중에서 나뭇잎으로 침착될 때 주경로는 건식 가스상 침착이라고 하였다. 백성옥 등(1998)은 대기 중에 존재하는 PAHs의 입자상 및 가스상 분율을 측정하였는데, 2 ring인 PAHs는 기체상으로 존재하였고, 3 ring과 4 ring은 가스상과 입자상이 혼재하였으나 3 ring은 대부분이 가스상으로, 4 ring은 입자상 분율이 가스상 분율보다 더 높았으며, 5 ring 이상은 대부분이 입자상으로 존재한다고 보고하였다. 그러므로 문자량이 작은 PAHs일수록 대기 중에서 가스상 분율이 높아서 소나무잎에 누적침착 되었고 침착율도 커지지만(회귀직선의 기울기가 커진다) 문자량이 클수록 입자상 분율이 높아서 누적침착이 거의 일어나지 않았다(회귀직선의 기울기가 작았다)고 판단된다. 입자상 PAHs가 소나무잎에 누적침착이 거의 일어나지 않는 것은 입자상에 흡착되어 있는 PAHs는 소나무잎의 지질층으로 이동이 거의 일어나지 않으며 입자상 물질은 잎에 계속적으로 부착되기도 하지만 부착된 입자가 강우나 바람에 의하여 계속적으로 제거되거나 되기 때문에 소나무잎에는 일정량 이상의 입자는 부착이 되지 않기 때문으로 생각된다.

PAHs의 ring 수가 적을수록 가스상 분율이 높으

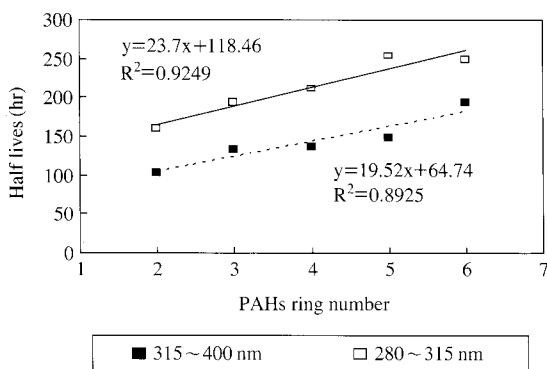


Fig. 2. PAHs half lives absorbed on spruce needles under different wavelength of UV-B (Niu *et al.*, 2004).

며 가스상 분율이 높을수록 PAHs가 소나무잎에 침착되기 쉬워 회귀직선의 기울기가 크지만, 예외적으로 3 ring은 2 ring보다, 6 ring은 5 ring보다 기울기가 더 커서 누적침착율이 더 큰 것으로 나타났다. Fig. 2는 Niu *et al.* (2004)이 chamber에서 서로 파장이 다른 두 종류의 자외선(UV-B)를 가문비 나뭇잎(spruce needles)에 조사하고 잎에 침착된 PAHs의 분해율을 측정한 것으로 PAHs의 ring 수가 적을수록 반감기가 짧고 많을수록 반감기가 길었다. 3 ring도 대부분이 가스상으로 존재하기 때문에 잎에 대한 침착효과는 2 ring만큼 크지만 자외선에 대한 분해속도가 2 ring보다 더 느려 누적침착 효과는 2 ring PAHs보다 더 커서 기울기가 더 큰(누적침착율이 더 큼) 것으로 생각된다. 5 ring과 6 ring PAHs 역시 대부분이 입자상으로 존재하지만 대기 중에서 자외선에 의한 반감기가 6 ring이 5 ring PAHs보다 더 길어 누적침착율은 6 ring PAHs가 5 ring PAHs보다 더 높기 때문에 기울기가 더 큰 것으로 생각된다.

식(1)은 소나무잎에 침착된 PAHs 중 최초 1년 동안 잎에 침착된 농도를 나타낸 것이다. Table 2는 식(1)을 이용하여 계산한 값이다.

$$N_n = [n - (n-1)] \quad (1)$$

여기서 N_n : n년생 잎에 침착된 최초 1년간의 PAHs 농도

n : n년생 잎에 침착된 PAHs 농도(ng/g dry)

매년 대기 중 PAHs의 평균 농도가 비슷하고 대기 중 PAHs가 잎에 침착되는 속도와 잎에 침착된 PAHs의 광분해 속도가 비슷하다고 가정하면 오래된 잎일수록 최초 1년간 잎에 침착된 PAHs 농도는 적을 것이다(Dolinova *et al.*, 2005; 천만영, 2005). 그러나 Table 2에서는 그러한 경향이 보이지 않았다.

Table 2. PAHs relative depositional concentration of older needles (ng/g dry)

Ring number	N_1 (1 yr)	N_2 (2 yrs ~ 1 yr)	N_3 (3 yrs ~ 2 yrs)
2 rings	30.79	8.21	62.43
3 rings	124.57	114.20	214.70
4 rings	90.13	35.59	16.49
5 rings	3.38	0.22	0.55
6 rings	8.11	1.98	13.89

Table 3. Characteristics of four kinds pine needles (average of 10 needles)

Name	Characteristics	Length (mm)	Weight (mg)	Lipid contents (mg/g dry)	Water contents (%)
PN1	Japanese black pine (<i>Pinus thunbergii</i>)	162	146.7	24.2	59.2
PN2	Pinus bungeana (<i>Pinus bungeana</i>)	72	52.9	22.8	61.3
PN3	Pinus densiflora for (<i>Pinus multicaulis</i>)	88	34.8	25.2	58.4
PN4	Korean Pine (<i>Pinus koraiensis</i>)	57	18.1	30.7	43.1

Table 4. Absorbed PAHs concentrations on pine needles of four kinds

PAHs ring number	PN1	PN2	PN3	PN4	Mean	Standard deviation	Coefficient of variation (%)
2 rings	6.79	9.27	5.99	5.66	6.9	1.6	23.6
3 rings	11.91	14.80	17.26	10.54	13.6	3.0	22.0
4 rings	21.15	21.22	20.60	23.93	21.7	1.5	6.9
5 rings	1.14	0.93	0.78	1.28	1.0	0.2	21.6
6 rings	2.39	2.41	2.79	3.72	2.8	0.6	21.9
Total	43.38	48.64	47.41	45.13	46.1	2.3	5.1

다. 소나무가 야외에서 자생하는 경우 잎 중에는 대기 중 PAHs의 침착과 광분해가 동시에 일어나며 잎에 PAHs가 침착되는데 영향을 주는 인자(대기 중 PAHs의 농도, 평균기온, 가스/입자상 분율과 풍속)와 광분해에 영향을 미치는 인자(조사된 자외선 강도와 시간)도 해마다 서로 다를 가능성성이 큼데, 이것이 소나무잎에 PAHs가 누적 침착될 때 일정한 비율로 누적침착 되지 않는 원인으로 생각된다(천만영, 2005).

2. 소나무잎 종류별 PAHs 침착량 차이

야외에서 자생하는 소나무에는 여러 종류가 있고 종류마다 잎의 길이와 무게가 다르다. 대기 중 PAHs가 잎에 침착될 때 잎의 길이나 무게에 따라 침착되는 양이 상이한지를 알아보기 위하여 잎의 길이와 무게가 서로 다른 4종류의 소나무잎을 선정하여 PAHs의 침착특성을 조사하였다. Table 3은 서로 다른 4종류의 소나무에서 채취한 2년생 잎 10개의 길이, 무게, 지질량 및 수분양의 평균치를 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 소나무잎은 종류에 따라 길이, 무게, 지질량 및 수분 등 물리·화학적

특성이 많이 달랐다.

Table 4는 Table 3에 명기된 4종류의 소나무잎에 침착된 PAHs의 농도와 변이계수를 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 4종류의 소나무잎에 침착된 PAHs 농도의 변이계수는 6.9~23.6%이었다. 그런데 이 값은 소나무잎의 나이별 PAHs 누적침착 정도를 알아보기 위하여 동일한 시료에서 두 개의 시료(duplicate)를 만들어 분석한 두 시료 간 변이계수 2.1~32.9%보다 더 작아 소나무잎에 침착된 PAHs 농도는 잎의 종류에 따라 차이가 없음을 알았다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 대기 중 PAHs는 소나무잎에 누적침착이 일어나며 대기 중에서 가스상 분율이 높을수록 누적침착율이 높았지만 침착율이 일정하지는 않았고, 입자상 PAHs는 누적침착이 거의 일어나지 않았다. 그리고 소나무의 종류가 상이하여도 잎에 침착되는 PAHs 농도는 비슷하였다. 그러므로 소나무잎을 대기 중 PAHs의 passive sampler로 이용할 경우 서로 다른 종류의 소나무 잎은 채취하여도 문제가 없지만 잎의 연령은 항상 동일한 것을 채취하여야 시료채취에 의한 오차를 줄일 수 있다. 아울러 입자상 PAHs는 잎에 누적침착이 일어나지 않으므로 소나무잎을 대기

중 PAHs 측정을 위한 passive sampler로 사용할 경우, 오래된 잎을 사용하여 장기간의 누적침착에 대한 정보를 알려고 하기 보다는 가능하면 어린잎을 시료로 이용하여 단기간의 가스상과 입자상 PAHs에 대한 정보를 알아보는 것이 더 바람직한 것으로 판단된다.

결 론

대기중 POPs의 passive sampler로 많이 이용되고 있는 1년에서 3년 생까지의 소나무잎을 이용하여 대기중 PAHs가 소나무잎에 침착될 때의 특성을 연구하였다.

대기 중의 PAHs는 소나무잎에 누적침착이 일어났다. 대기 중에서 가스상 분율이 큰 PAHs는 누적침착율이 커고 입자상 분율이 큰 PAHs는 누적침착율이 낮았으며, 누적침착율이 일정하지는 않았다. 그리고 소나무 종간 침착율의 차이는 거의 없었다. 그러므로 소나무잎을 대기중 PAHs의 passive sampler로 이용할 경우 어린잎을 시료로 사용하여 단기간의 가스상과 입자상 PAHs에 대한 정보를 알아보는 것이 좋다.

감사의 글

본 연구는 환경대학교 2008년도 학술연구조성비의 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

- 백성옥, 최진수. 대기 중 다환방향족탄화수소의 기체-입자상 농도분포에 미치는 주변 온도의 영향, 한국대기보전학회지 1998; 14(2): 117-131.
 심일용, 여현구, 최민규, 김태우, 천만영. 소나무잎을 이용한 PCBs의 지역별 오염도 분포, 대한환경공학회 2002; 24(12): 2227-2237.
 유시균, 김태우, 천만영. 다환방향족탄화수소의 나뭇잎 침착, 한국환경농학회지 1999; 18(2): 116-121.
 천만영. 대기중 PCBs의 침엽수잎 침착에 관한 연구, 대한환경공학회 1998; 20(10): 1377-1383.
 천만영, 김태우. 소나무잎에 침착된 PCBs의 샘플링 오차

- 에 관한 연구, 한국환경농학회지 1998; 17(2): 11-15.
 천만영. 소나무잎에 침착된 PCDD/Fs 특성, 대한환경공학회지 2005; 27(6): 599-605.
 최성득, 장윤석. Passive Air Sampler를 이용한 잔류성 유기오염물질의 대기 모니터링, 한국대기환경학회지 2005; 21(5): 481-494.
 Aboal JR, Fernandez JA and Carballera A. Sampling optimization, at site scale, in contamination monitoring with moss, pine and oak, Environmental Pollution 2001; 115 (2): 313-316.
 Bacci E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D and Vighi M. Chlorinated Dioxins: Volatilization from soils and bioconcentration in leaves, Bull Environ Contam Toxicol 1992; 48(3): 401-408.
 Dolinova J, Klanova J, Klan P and Holoubek I. Photodegradation of organic pollutants on the spruce needle wax surface under laboratory conditions, Chemosphere 2005; 57(10): 1399-1407.
 Eitzer BD and Hites RA. Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans, Environ Sci Technol 1989; 23(11): 1396-1401.
 Guardo AD, Zaccara S, Cerabolini B, Acciarri M, Terzaghi G and Calamari D. Conifer needles as passive biomonitoring of the spatial and temporal distribution of DDT from a point source, Chemosphere 2003; 52(5): 789-797.
 Hanari N, Horii Y, Okazawa T, Falandysz J, Bochentin I, Orlkowska A, Puzyn T, Wyrzykowska B and Yamashita N. Dioxin-like compounds in pine needles around Tokyo Bay, Japan in 1999, J Environ Monit 1999; 6: 305-312.
 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 2003; 51(8): 669-675.
 Leed WA, Steinnes ES and Jones KC. Atmospheric deposition of PCBs to moss (*Hylomium splendens*) in Norway between 1977 and 1990, Environ Sci Technol 1996; 30(2): 524-530.
 Meredith M and Hites RA. Polychlorinated biphenyl accumulation in tree bark and wood growth rings, Environ Sci Technol 1987; 21(7): 709-712.
 Mulr DCG, Segstro MD, Welbourn PM, Toom D, Eisenreich SJ, Macdonald CR and Whelpdale DM. Patterns of accumulation of airborne organochlorine contaminants in lichens from the great lakes region of Ontario, Environ Sci Technol 1993; 27(6): 1201-1210.
 Niu JF, Chen JW, Martens D, Henkelmann B, Quan X, Yang FL, Seidritz HK and Schramm KW. The role of UV-B

- on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst) needles, *Science of the Total Environment* 2004; 322: 231-241.
- Ok G, Ji SH, Kim SJ, Kim YK, Park JH, Kim YS and Han YH. Monitoring of air pollution by polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans of pine needles in Korea, *Chemosphere* 2002; 46: 1351-1357.
- Pausch KW, McLachlan MS and Umlauf G. Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to *loliium multiflorum* (Rye Grass), *Environ Sci Technol* 1995; 29(4): 1090-1098.
- Safe S, Brown KW, Donnelly KC, Anderson CS, Markiewicz KV, McLachlan MS, Reisch A and Hutzinger O. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans associated with wood-preserving chemical sites: biomonitoring with pine needles, *Environ Sci Technol* 1992; 26(2): 394-396.
- Strachan WMJ, Eriksson G, Kylin H and Jensen S. Organochlorine compounds in pine needles: methods and trends, *Environmental Toxicology and Chemistry* 1994; 13(3): 443-451