

소나무 잎을 PAS로 이용하여 대기 중 PCDD/Fs 농도 추정

천만영[†]

환경대학교 환경공학과

Estimation of PCDD/Fs Concentrations in Ambient Air Using Pine Needles as a Passive Air Sampler (PAS)

Man-Young Chun[†]

Department of Environmental Engineering, Hankyung National University, Anseong, Korea

ABSTRACT

Objective: This study was carried out to use pine needles as a passive air sampler (PAS) for atmospheric polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans (PCDD/Fs).

Methods: PCDD/Fs concentrations in ambient air (C_a , pg/m³) and deposited pine needles (C_p , pg/g dry) were analyzed simultaneously from June 1 to December 31. Air samples were taken using two low volume PUF active air samplers with an overall average air volume of approximately 1,200 Sm³. Pine needles were collected the end of December near the air sampler. PCDD/Fs was analyzed by HRGC/HRMs.

Results: A good correlation was shown ($R^2=0.6357$, $p=0.0001$) between C_a and C_p , but a better correlation ($R^2=0.7372$, $p<0.0001$) existed between the logarithm of octanol-air partitioning coefficient ($\log K_{oa}$) and $\log(C_p/C_a)$. The average PCDD/Fs sampling rates from air to pine needles were 0.045(0.018-0.185 m³/day-g dry).

Conclusion: It was found that pine needles can be used as PAS for atmospheric PCDD/Fs, and they are especially suitable for long time PAS compared to PUF disk PAS.

Keywords: Air, $\log K_{oa}$ - $\log(C_p/C_a)$, Passive air sampler (PAS), PCDD/Fs, Pine needles

I. 서 론

다이옥신/퓨란(polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/furans, PCDD/Fs) 등은 환경 중에서 가스상과 입자상이 공존하는 반휘발성 유기화합물(semivolatile organic compounds, SOCs)이며, 환경 중에서 오랫동안 분해되지 않는 잔류성 유기오염물질(persistent organic pollutants, POPs)이므로 대기를 통하여 장거리 이동된다.¹⁻³⁾

대기 중 POPs를 채취하기 위해서는 일반적으로 능동형 공기시료 채취기(active air sampler, AAS)

인 하이 볼륨 에어 샘플러(high volume air sampler, Hi-Vol)를 사용하는데 Hi-Vol 전단에는 입자상 POPs를 채취하기 위하여 석영섬유필터(quartz fiber filter, QFF)를 장착하고 후단에는 가스상 POPs를 채취하기 위하여 폴리우레탄 폼(polyurethane foam, PUF)을 사용하여 약 3일 정도 시료를 채취한다.⁴⁾ 그런데 Hi-Vol은 고가이고 가동시 전원이 필요하므로 여러 장소에서 동시에 대기 중 POPs 시료를 채취하거나 전원을 이용할 수 없는 지역 또는 장기간 시료를 채취하여야 하는 경우에는 사용이 어렵다. Hi-Vol의 이러한 제약 때문에 Hi-Vol에 비하여 정

[†]Corresponding author: Department of Environmental Engineering, Hankyung National University, Gyeonggi, 456-749, Korea, Tel: +82-31-670-5172, Fax: +82-31-673-2704, E-mail: mychun@hknu.ac.kr

Received: 4 March 2015, Revised: 8 April 2015, Accepted: 21 April 2015

확도는 다소 떨어지지만 자주 이용되는 것이 수동형 공기 시료 채취기(passive air sampler, PAS)이다.⁵⁻¹⁴⁾

대기 중 POPs의 PAS로 자연계에서 채취하여 사용할 수 있는 것(natural passive air sampler, NPAS) 중에는 나뭇잎, 나무껍질, 이끼와 토양 등이 있다.⁷⁻¹⁴⁾ 그러나 NPAS에 침착된 POPs 농도는 토양 미생물, 자외선, OH radical 등에 의한 분해와 풍속, 대기 중에 노출된 시간 등에 영향을 받기 때문에 NPAS에 침착된 POPs 농도로 대기 중 POPs 농도를 추정하는 데에는 어려움이 많았다.¹⁵⁻¹⁹⁾ 이러한 이유로 최근에는 보호용기(shelter) 안에 XAD-2 수지, PUF 및 반투과막 장치(semipermeable membrane devices, SPMDs)를 넣어서 바람과 광분해로 생기는 영향을 줄인 인위적인 PAS(artificial passive air sampler, APAS)를 개발하여 대기 중 POPs 농도를 추정하는데 이용하고 있다.^{5,6)} 그러나 APAS 역시 NPAS에 비해서는 단가가 높고 시료채취 전에 흡착제를 세척하고 밀봉하여 보관하여야 하며 시료채취를 위하여 APAS의 설치와 수거를 해야 하는 등 번거로운 점이 많다. 그러나 NPAS는 보호용기의 제작이나 흡착제의 세척 같은 전단계가 필요 없고, 언제 어디서나 시료의 채취가 가능하여 매우 편리하고 경제적이다.⁷⁻¹⁰⁾ 특히 다른 NPAS에 비하여 소나무 잎은 세계의 많은 지역에 자생하고 있어서 시료의 채취가 비교적 용이하고 다른 수종보다 잎의 상피(cuticle)에 지질(lipid)이 많아 친유성인 POPs의 침착이 쉽다.^{7-10,20)} 또 다년생이라서 대기 중 POPs가 잎에 누적 침착되므로 장기간의 대기 중 POPs 농도변화에 대한 정보를 얻을 수 있고, 상록수이므로 겨울에도 시료 채취가 가능하여 NPAS로 가장 많이 이용된다.^{7-11,20-22)}

지금까지 대기 중 POPs 농도와 나뭇잎과 식물 잎에 침착된 POPs 농도 간 상관관계를 연구한 결과는 많이 있다. 그러나 단기간 보호용기(shelter) 안에 나무나 식물을 넣고 가스상 POPs의 농도를 변화시켜 가면서 POPs가 나뭇잎과 식물에 어떻게 침착되고 휘발되는지에 대한 연구가 대부분이다.²³⁻²⁵⁾ 또 POPs의 헨리상수(Henry's constant, H), 옥탄올-물 분배계수(octanol-water partitioning coefficient, K_{ow}), 옥탄올-공기 분배계수(octanol-air partitioning coefficient, K_{oa}), 공기-물 분배계수(air-water partitioning

coefficient, K_{aw}), 잎 중 지질의 양 등 모델에 대입하여야 할 변수들이 많아 매우 식이 복잡하며 아직 POPs의 K_{oa} , K_{ow} , K_{aw} 등의 물리·화학적 값이 연구자에 따라 차이가 크고, 식물 잎에 침착된 POPs는 대기 중에서 자외선, OH radical 등에 의하여 감소가 일어나는데 이것을 반영하지 않아서 현실적으로 나뭇잎이나 식물 잎에 침착된 POPs 농도를 이용하여 대기 중 POPs 농도를 추정하지는 못하고 있는 실정이다.¹⁵⁻²⁷⁾

친은 소나무 잎과 대기 중 다환방향족 탄화수소(polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)와 폴리클로로 비페닐(polychlorinated biphenyls, PCBs) 농도를 7개월 동안 동시에 측정하여 소나무 잎과 대기 중 PAHs와 PCBs 농도 사이에 큰 상관성이 있음을 확인하였다.^{7,8)} 대기에서 식물 잎으로 침착되는 POPs의 주경로는 건식 가스상 침착이므로²⁶⁾ 대기 중에서 POPs의 가스상 분율이 높을수록 대기 중 POPs 농도와 소나무 잎 중 POPs 농도 사이의 상관성은 높아진다.^{7,8)} 그런데 대기 중에서 가스상 분율이 높은 PCBs 뿐만 아니라 가스상 분율이 낮은 PAHs도 대기 중 PAHs 농도와 소나무 잎 중 PAHs 농도 사이에 상관성이 큰 것으로 나타나 소나무 잎은 대기 중 가스상 분율이 낮은 POPs의 PAS로도 사용이 가능함을 확인하였다.⁷⁻¹⁰⁾ 그러므로 소나무 잎은 PCDD/Fs의 PAS로도 사용이 가능할 것으로 예상된다. 대기와 소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도를 장기간 동시에 채취하여 두 농도 사이의 상관식을 구하면 여러 지역의 소나무 잎 중 PCDD/Fs 농도를 이 상관식에 대입하여 그 지역의 대기 중 PCDD/Fs 농도를 추정할 수 있다. 이 방법은 소나무 잎에 침착된 POPs가 자외선, OH radical 등에 의하여 감소가 일어난 양이 상관식에 포함되어 있으므로 다른 연구자들이 행한 POPs의 H, K_{oa} , K_{ow} , K_{aw} 등의 물리·화학적 성질을 이용한 모델보다 더 간편하면서도 오차는 줄일 수 있는 방법이라 판단된다.^{7-10,15-27)}

본 연구의 목적은 대기 중 PCDD/Fs 농도와 소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도를 동시에 측정하여 상관식을 구하고 여러 지역의 소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도를 이용하여 대기 중 PCDD/Fs 농도를 추정하는 상관식을 개발하는 것이다.

II. 재료 및 방법

1. 시약

17종 PCDD/Fs의 검정곡선을 위한 혼합표준용액(EPA-1613CVS, CS1~CS5), 정제용 내부표준물질(EPA-1613LCS), 실린지 첨가용 내부표준물질(EPA-1613ISS)은 Wellington Laboratories (Guelph, ON, Canada)에서 구매하였고, 디클로로메탄, 노말헥산, 아세톤 등 용매는 잔류농약 분석급(J.T.Baker, Philipsburg, NJ, USA)을, 노란(Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA)은 ReagentPlus급을 사용하였다. 무수황산나트륨(Na_2SO_4), 중성 실리카겔(70-230 mesh), 수산화칼륨(KOH), 질산은(AgNO_3) 등은 GL Sciences Inc. (Tokyo, Japan), 알루미늄(neutral, 활성도 I, 70-230 mesh)는 Merck (Darmstadt, Germany) 사 제품, Gel permeation chromatography (GPC) 칼럼에 사용된 Bio-beads는 Bio-Rad Laboratories (S-X3, 40~80 μm , Hercules, CA, USA)사 제품을 사용하였다.

2. 시료채취

대기시료는 인구 약 18만 명의 도농복합지역인 경기도 안성 시내에 위치하고 있는 환경대학교 교내에서 소나무 잎(*Pinus koraiensis*)의 새순이 나오는 6월 1일부터 12월 31일까지 7개월 간 연속하여 채취하였다. 대기시료는 전단에 입자상 PCDD/Fs를 채취하기 위하여 QFF (Whatman quartz microfiber filter, QM-A)를 위치시키고 후단에는 PUF (5×6.5 cm, $\rho=0.016 \text{ g/cm}^3$, Klaus Ziemer GmbH, Germany) 2개를 유리관(ϕ 50 mm)에 직렬로 넣고 정제용 내부표준물질을 주입한 후 2대의 로우 볼륨 에어 샘플러를 사용하여 약 6 L/min 흡입유량으로 7개월 간 연속하여 총 약 1,200 Sm^3 를 채취하였다. 소나무 잎은 PUF 시료채취기에서 5 m 이내에서 자생하는 소나무 4 그루에서 지상 1.5-1.8 m 높이의 통풍이 잘되는 곳에서 자라는 1년생 잎만을 채취하였다. 시료로 사용한 소나무 잎은 5월 말에서 6월 초에 새순이 나오므로 대기시료 채취 기간과 동일하게 12월 31일에 채취하였다. 대기시료는 샘플러를 폴리에틸렌(PE) 백에 넣어 밀봉시켜 실험실까지 운반하였고 소나무 잎은 노말 헥산과 디클로로메탄으로 각각 3회 세척한 알루미늄 호일에 싸서 PE 지퍼

백에 넣어 밀봉한 다음 아이스박스에 담아 실험실로 운반한 후 무게를 측정 후 즉시 추출하였다. 대기와 소나무 잎 시료는 모두 2개(duplicate)씩 채취하였다.⁷⁻¹⁰⁾

3. 추출 및 시료 건조

소나무 잎은 습무게로 약 50 g을 달아 유리병에 넣고 노말 헥산:디클로로메탄(70:30 V/V %) 혼합용매 180 mL를 채운 뒤 정제용 내부표준물질(EPA-1613LCS)을 주입하고 초음파 추출기에서 30분 추출하였다. 추출 용매를 교체하는 방식으로 총 3회 추출하고 용매를 합하여 회전증발 농축기에서 약 1 mL까지 농축하였다. 시료로 사용된 소나무 잎은 잎에 침착된 입자상과 가스상 PCDD/Fs의 손실을 방지하기 위하여 건조, 세척 등 전처리 과정 없이 추출하였다. 모든 전처리와 분석은 환경부의 잔류성유기오염물질 공정시험기준(ES 10308.1 및 ES 10914.1)과 US EPA Method 1613에 준하여 행하였으며, 요약하면 아래와 같다.^{4,28,29)} 소나무 잎의 습/건시료 무게비는 습시료 약 10 g을 95°C에서 24시간 정도 건조시킨 후 전후 무게 차이를 이용하여 계산하였다. 대기시료는 실험실로 가져온 후 바로 GFF와 PUF를 동시에 속슬렛 추출장치에 넣고 노말 헥산:디클로로메탄(70:30 V/V %) 혼합용매 250 mL를 사용하여 약 24시간동안 추출하고 회전증발 농축기에서 약 1 mL까지 농축하였다.

4. 전처리

1) GPC 칼럼 크로마토그래피

추출한 시료는 분석 시 방해물질로 작용하는 지질, 엽록소 및 기타 유기물을 제거하기 위하여 GPC 칼럼(Bio Beads 50 g을 ϕ 30 mm × L550 mm의 유리 칼럼에 충전한 것)과 0.5 g 실리카겔 카트리지를 연결한 다음 농축한 시료를 주입하고 노말 헥산:디클로로메탄(1:1 V/V %) 혼합용매 200 mL로 용출시켰다. GPC 칼럼을 통과하여 처음 용출되는 100 mL는 불순물이 포함되어 있으므로 버리고 그 다음 용출되는 100 mL를 취하여 시료로 사용하였다.

2) 다층 실리카겔 칼럼 크로마토그래피

GPC 칼럼-실리카겔 카트리지를 용출액을 회전증발 농축기를 이용하여 약 1 mL까지 농축한 후 충분히

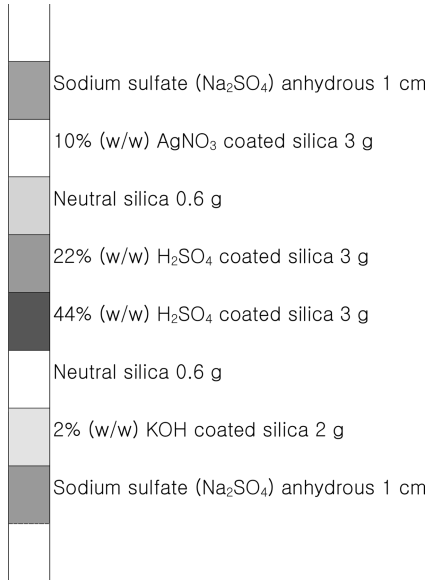


Fig. 1. Multi-layer silicagel column for PCDD/Fs cleanup.

제거되지 않은 불순물을 제거하기 위하여 다층 실리카겔 칼럼($\phi 20\text{ mm} \times \text{L}300\text{ mm}$)으로 다시 정제하였다. 다층 실리카겔 칼럼은 Fig. 1과 같이 구성되어 있으며 칼럼에 시료를 주입한 후 노말 헥산 130 mL를 적하속도 2.5 mL/min으로 시료를 용출시켰다.

3) 알루미늄 칼럼 크로마토그래피

다층 실리카겔 칼럼 용출액을 약 1 mL까지 농축하고 알루미늄 칼럼(알루미늄 10 g을 $\phi 15\text{ mm} \times \text{L}250\text{ mm}$ 의 유리칼럼에 충전한 것)에 주입한 후 노말 헥산:디클로로메탄(97:3 V/V) 70 mL를 적하속도 2.5 mL/min으로 용출시켜 버리고(PCBs 분율), 노말 헥산:디클로로메탄(50:50 V/V) 용액 80 mL는 적하속도 2.5 mL/min으로 용출시켜 시료로 사용하였다(PCDD/Fs 분율). PCDD/Fs 함유 용출액은 회전증발농축기로 약 1 mL까지 농축한 후 실린지 첨가용 내부표준물질(EPA-1613ISS)을 첨가하고 노란으로 용매 치환한 다음 열판 위에서 질소가스로 최종액 50 μL 까지 농축하여 기기분석용 시료로 사용하였다.

5. 기기분석

기기분석은 HRGC/HRMS (High resolution gas

Table 1. Analytical conditions of PCDD/Fs with HRGC/HRMS

| | T4~H6CDD/Fs | H7~O8CDD/Fs |
|------------------|---|--|
| Instrument | Agilent 6890 GC/JMS 800D MS | |
| Column | SP-2331 (60 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.25 μm film thickness, Supelco) | DB-5MS (30 m length, 0.25 mm inner diameter, 0.25 μm film thickness, J&W Scientific) |
| Injector type | Splitless | |
| Carrier gas | He 1.2 mL | |
| Injector temp. | 250°C | 280°C |
| Column temp. | 140°C (1 min) \rightarrow 10°C/min \rightarrow 200°C \rightarrow 2°C/min \rightarrow 250°C (28 min) | 150°C (1 min) \rightarrow 20°C/min \rightarrow 300°C (21.5 min) |
| Interface temp. | 250°C | 270°C |
| Chamber temp. | 260°C | 280°C |
| Ionization mode | EI+, 38 eV, 500 μA | |
| Injection volume | 1 μL | |
| Detection mode | SIM | |
| Resolution | $\geq 10,000$ (10% valley) | |

chromatography/high resolution mass spectrometer, JMS-800D, JEOL, Tokyo, Japan)로 분석하였으며. Table 1은 HRGC/HRMS를 이용한 PCDD/Fs 분석 조건을 기술한 것이다.

6. 정도관리(QA/QC)

시료분석 시 발생할 수 있는 바탕오염을 확인하고, 오차를 최소화하기 위해 실제 시료의 전처리 과정과 동일하게 바탕시료(procedural blank) 분석을 수행한 결과, 거의 대부분의 성분에서 검출한계 미만이 검출되어 시료의 오염은 없는 것으로 나타났다. 추출 전 시료에 주입한 15종 정제용 내부표준물질의 동질체(congener 또는 이성질체 isomer) 별 회수율 범위는 81.8%(70.1~95.2%)로 잔류성유기오염물질 공정시험기준^{4,28,29)}에서 제시하고 있는 기준(50~120%)을 만족하였다. 기기검출한계(Limit of detection, LOD)는 신호 대 잡신 호(signal/noise, S/N)비를 3으로 설정하였으며, 3 미만인 값은 불검출(not detected, ND)로 하였다. 또한 분석의 전체 과정의 정확도를 평가하기 위해 인증표준물질

Table 2. LOD and recovery result of CRM for PCDD/Fs

| | LOD (pg/g dry) | Certified concentration (pg/g dry) | | This study | |
|---------------------|-------------------|------------------------------------|-----|------------|--------------|
| | | Mean | S.D | Result | Accuracy (%) |
| 2,3,7,8-T4CDD | 0.02 | 13.1 | 4.4 | 10.7 | 82 |
| 1,2,3,7,8-P5CDD | 0.02 | 2.72 | 1.3 | 2.37 | 87 |
| 1,2,3,4,7,8-H6CDD | 0.05 | 0.22 | 0.3 | 0.19 | 87 |
| 1,2,3,6,7,8-H6CDD | 0.05 | 0.88 | 0.4 | 0.80 | 91 |
| 1,2,3,7,8,9-H6CDD | 0.05 | 0.27 | 0.4 | 0.24 | 89 |
| 1,2,3,4,6,7,8-H7CDD | 0.05 | 0.59 | 0.7 | 0.50 | 84 |
| O8CDD | 0.10 | 3.91 | 6.2 | 3.56 | 91 |
| 2,3,7,8-T4CDF | 0.02 | 13.10 | 4.9 | 12.3 | 94 |
| 1,2,3,7,8-P5CDF | 0.02 | 1.53 | 1.4 | 1.33 | 87 |
| 2,3,4,7,8-P5CDF | 0.02 | 7.15 | 2.2 | 6.58 | 92 |
| 1,2,3,4,7,8-H6CDF | 0.05 | 0.86 | 1.0 | 0.74 | 86 |
| 1,2,3,6,7,8-H6CDF | 0.05 | 0.51 | 0.7 | 0.42 | 83 |
| 1,2,3,7,8,9-H6CDF | 0.05 | 0.25 | 0.4 | 0.22 | 89 |
| 2,3,4,6,7,8-H6CDF | 0.05 | 0.68 | 1.2 | 0.58 | 86 |
| 1,2,3,4,6,7,8-H7CDF | 0.05 | 1.01 | 1.9 | 0.86 | 85 |
| 1,2,3,4,7,8,9-H7CDF | 0.05 | 0.30 | 0.5 | 0.26 | 88 |
| O8CDF | 0.10 | 1.38 | 2.1 | 1.15 | 83 |

LOD : Limit of detection, CRM : Certified Reference Material, S.D : Standard Deviation

(Certified Reference Material, CRM)을 시료 전처리와 동일한 분석과정으로 분석하였다. 소나무 잎 중 PCDD/Fs에 대한 CRM은 없으나, 소나무 잎 중 지질 성분을 고려해 어류 중 PCDD/Fs 인증표준물질인 WMF-01 (Wellington Laboratories)을 CRM으로 하여 분석한 결과 회수율은 Table 2에 나타낸 것처럼 평균 87.3% (82.0~94.0%)로 제조사에서 제시하는 농도 값을 만족하였다. 기기분석 과정에서 발생할 수 있는 변동치를 체크하기 위해 시료 분석 후, 검정곡선표준용액의 중간단계의 표준용액을 분석하여 검정곡선을 평가한 결과, 대상물질 분석시간 중 기기는 안정한 것으로 나타났다. 통계분석은 SPSS 10.0을 사용하였다.

III. 결 과

Table 3은 7개월간 대기 중 PCDD/Fs의 농도(C_a , pg/Sm^3)와 같은 기간 동안 대기 중 PCDD/Fs가 소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도(C_p , $\text{pg}/\text{g dry}$)를 나타낸 것으로 대기 중 PCDD/Fs의 총 농도는 $0.58(\text{pg}/$

$\text{Sm}^3)$ 이었고 소나무 잎에 침착된 총 농도는 $7.67(\text{pg}/\text{g dry})$ 이었다. 대기 중 PCDDs 평균 농도는 $0.25(\text{pg}/\text{Sm}^3)$, PCDFs 평균 농도는 $0.33(\text{pg}/\text{Sm}^3)$ 이었으며, 소나무 잎 중 PCDDs 평균 농도는 $1.96(\text{pg}/\text{g dry})$, PCDFs 평균 농도는 $5.71(\text{pg}/\text{g dry})$ 로 대기와 소나무 잎 중 모두에서 PCDFs 농도가 PCDDs 농도보다 더 높았다.

IV. 고 찰

1. 대기와 소나무 잎 중 PCDD/Fs 농도 특성

Table 3에서, 서로 다른 농도 표시 단위 때문에 직접적인 비교는 무리가 있지만, 대기 중 PCDD/Fs 농도(C_a)가 $0.58(\text{pg}/\text{Sm}^3)$ 로 낮고 소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도(C_p)는 $7.67(\text{pg}/\text{g dry})$ 로 높은 것은 C_a 는 7개월 간 공기 단위 부피(1 Sm^3)당 평균 농도이고 C_p 는 동일한 기간 동안 대기 중 PCDD/Fs가 소나무 잎에 누적 침착된 농도이기 때문으로 생각된다. 대기 중 PCDFs/PCDDs 총 농도의 평균 비는 1.25였으나 소나무 잎에서는 2.92로 대기 중에서도보다 소

Table 3. PCDD/Fs concentrations in ambient air (C_a) and pine needles (C_p)

| Congener | Air (C_a , pg/Sm ³) | | Mean | S.D | C.V (%) | Pine needles (C_p , pg/g dry) | | Mean | S.D | C.V (%) |
|---------------|---------------------------------------|------|------|-------|---------|-------------------------------------|------|------|-------|---------|
| | S 1 | S 2 | | | | S 1 | S 2 | | | |
| | 2378-T4CDD | N.D | | | | N.D | N.D | | | |
| 12378-P5CDD | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.000 | 0.00 | 0.11 | 0.11 | 0.11 | 0.000 | 0.00 |
| 123478-H6CDD | 0.01 | N.D | 0.01 | 0.007 | 141.42 | 0.09 | 0.00 | 0.05 | 0.064 | 141.42 |
| 123678-H6CDD | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.000 | 0.00 | 0.13 | 0.10 | 0.12 | 0.021 | 18.45 |
| 123789-H6CDD | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.000 | 0.00 | N.D | N.D | N.D | 0.000 | 0.00 |
| 1234678-H7CDD | 0.06 | 0.06 | 0.06 | 0.000 | 0.00 | 0.44 | 0.51 | 0.48 | 0.049 | 10.42 |
| O8CDD | 0.09 | 0.21 | 0.15 | 0.085 | 56.57 | 0.84 | 1.49 | 1.17 | 0.460 | 39.45 |
| Sub total | 0.19 | 0.30 | 0.25 | 0.092 | 37.52 | 1.65 | 2.26 | 1.96 | 0.431 | 22.06 |
| Fraction(%) | 37.3 | 46.9 | 42.6 | | | 23.4 | 27.3 | 25.5 | | |
| 2378-T4CDF | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.000 | 0.00 | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.000 | 0.00 |
| 12378-P5CDF | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.000 | 0.00 | 0.67 | 0.73 | 0.70 | 0.042 | 6.06 |
| 23478-P5CDF | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.000 | 0.00 | 0.64 | 0.65 | 0.65 | 0.007 | 1.10 |
| 123478-H6CDF | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.000 | 0.00 | 0.44 | 0.45 | 0.45 | 0.007 | 1.59 |
| 123678-H6CDF | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.000 | 0.00 | 0.53 | 0.60 | 0.57 | 0.049 | 8.76 |
| 123789-H6CDF | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.000 | 0.00 | N.D | N.D | N.D | 0.000 | 0.00 |
| 234678-H6CDF | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.000 | 0.00 | 0.51 | 0.67 | 0.59 | 0.113 | 19.18 |
| 1234678-H7CDF | 0.09 | 0.10 | 0.10 | 0.007 | 7.44 | 1.08 | 1.28 | 1.18 | 0.141 | 11.98 |
| 1234789-H7CDF | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.000 | 0.00 | 0.11 | 0.15 | 0.13 | 0.028 | 21.76 |
| O8CDF | 0.05 | 0.06 | 0.06 | 0.007 | 12.86 | 0.64 | 0.69 | 0.67 | 0.035 | 5.32 |
| Sub total | 0.32 | 0.34 | 0.33 | 0.014 | 4.29 | 5.41 | 6.01 | 5.71 | 0.212 | 3.72 |
| Fraction(%) | 62.7 | 53.1 | 57.4 | | | 76.6 | 72.7 | 74.5 | | |
| Total | 0.51 | 0.64 | 0.58 | | | 7.06 | 8.27 | 7.67 | | |
| Mean | | | | 0.006 | 2.84 | | | | 0.060 | 17.72 |

S: sample, N.D : Not Detected, S.D : Standard Deviation, C.V : Coefficient of Variation

나무 잎에 침착된 PCDFs/PCDDs 농도비가 더 높았다. 이것은 대기 중에서는 PCDFs 농도가 PCDDs 농도보다 약간 더 높았지만 소나무 잎에는 대기 중 PCDD/Fs가 7개월 동안 잎에 누적 침착되었기 때문에 소나무 잎에서는 PCDFs/PCDDs 농도비가 더 높게 나타난 것으로 생각된다.

2. 대기과 소나무 잎 중 PCDD/Fs 농도 간 상관성

Fig. 2는 대기 중 PCDD/Fs 농도(C_a)와 소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs 농도(C_p) 간 회귀직선의 상관성을 나타낸 것으로 회귀직선의 결정계수($R^2=0.6357$, $p=0.0001$)는 비교적 높아 두 값 사이에는 정(+의) 상관성이 있는 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 2에서

보듯이 산포성은 비교적 컸다. 천이 PAHs^{7,31)}와 PCBs⁸⁾를 대상으로 대기 중 농도(C_a)와 소나무 잎에 침착된 농도(C_p) 사이의 상관성을 연구한 결과 대기 중에서 가스상 분율이 낮은 PAHs는 C_a 와 C_p 사이에 상관성이 낮았지만($R^2=0.1491$, $p=0.5123$) 가스상 분율이 높은 PCBs는 상관성이 있는 것($R^2=0.7042$, $p=0.0006$)으로 나타났는데, PCDD/Fs는 C_a 와 C_p 사이의 상관성($R^2=0.6357$, $p=0.0001$)은 PAHs와 PCBs의 중간 정도였다. 대기 중에서 POPs의 가스상 분율은 각 POPs의 분자량의 분포에 따라 차이가 있지만 일반적으로 PCBs³²⁾>PCDD/Fs³³⁾>고분자 PAHs³⁴⁾ 순이며 대기 중 POPs의 소나무 잎 중으로의 주요 침착 경로는 건식 가스상 침착이다.²⁰⁾ 이것이 고분

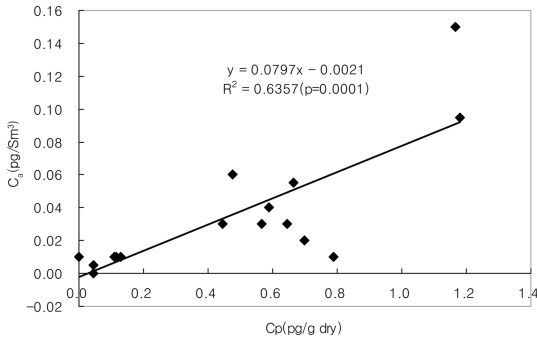


Fig. 2. Correlations between PCDD/Fs concentrations in air (C_a) and in pine needles (C_p).

자 PAHs, PCBs 및 PCDD/Fs의 C_a - C_p 간 상관성과 관계가 있는 것으로 판단된다. 그러나 PCDD/Fs를 비롯한 POPs는 친유성이므로 C_p 는 C_a 뿐만이 아니라 POPs의 K_{oa} 에도 크게 의존하기 때문에 추가적인 연구가 더 필요하다.

Table 4. Physico-chemical properties of PCDD/Fs at 25°C³⁶⁾

| Congener | LogH (kPa·m ³ /mol) | LogK _{ow} | calculated LogK _{oa} |
|---------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 2378-T4CDD | -2.79 | 6.96 | 10.14 |
| 12378-P5CDD | -2.83 | 7.50 | 10.72 |
| 123478-H6CDD | -2.84 | 7.94 | 11.17 |
| 123678-H6CDD | -2.84 | 7.98 | 11.21 |
| 123789-H6CDD | - | - | 11.35 ³⁷⁾ |
| 1234678-H7CDD | -3.08 | 8.40 | 11.87 |
| O8CDD | -3.29 | 8.75 | 12.43 |
| 2378-T4CDF | -2.57 | 6.46 | 9.42 |
| 12378-P5CDF | -2.72 | 6.99 | 10.10 |
| 23478-P5CDF | -2.59 | 7.11 | 10.09 |
| 123478-H6CDF | -2.72 | 7.53 | 10.64 |
| 123678-H6CDF | -2.72 | 7.57 | 10.68 |
| 123789-H6CDF | -3.02 | 7.76 | 11.17 |
| 234678-H6CDF | -2.75 | 7.65 | 10.79 |
| 1234678-H7CDF | -2.85 | 8.01 | 11.25 |
| 1234789-H7CDF | -3.00 | 8.23 | 11.62 |
| O8CDF | -3.11 | 8.60 | 12.10 |

K_{ow} : octanol-water partitioning coefficient, H : Henry's law constant

R : ideal gas constant (8.205×10⁻⁵ atm · m³/mol · K),

T : absolute temperature =298.15K

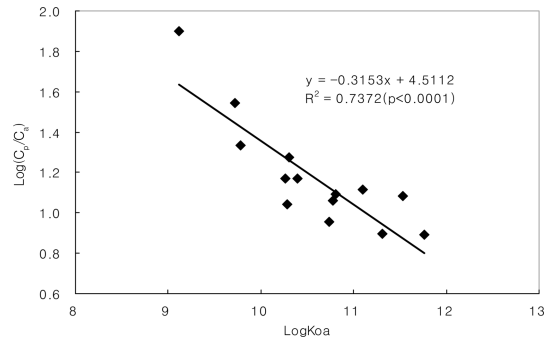


Fig. 3. Correlation between logarithm of PCBs concentration in pine needles to air [$\log(C_p/C_a)$] and octanol-air partitioning coefficient ($\log K_{oa}$).

3. LogK_{oa} - Log(C_p/C_a) 상관성

PCDD/Fs는 친지질성(lipophilicity)이므로 대기 중 가스상과 입자상 PCDD/Fs는 소나무 잎 상피에 존재하는 지질(lipid)에 침착되는데 옥탄올[CH₃(CH₂)₇OH]은 식물 잎에 존재하는 지질을 잘 모사한다.³⁵⁾ 그러므로 K_{oa}는 C_p와 C_a의 비(C_p/C_a)와 큰 상관성을 가질 가능성이 크다. Table 4는 PCDD/Fs의 LogK_{oa}를 옥탄올-물 분배계수(octanol-water partitioning coefficient, K_{ow})와 헨리 상수[Henry's law constant (kPa · m³/mol), H]로부터 아래 식(1)을 이용하여 계산한 값이다.³⁶⁾

$$K_{oa} = K_{ow}(RT)/H \quad (1)$$

여기서 R : 이상기체상수 (8.205×10⁻⁵ atm · m³/mol · K), T : 절대온도(298.15K)

Fig. 3은 PCDD/Fs K_{oa}의 대수값(LogK_{oa})과 C_p/C_a의 대수값[Log(C_p/C_a)] 사이의 관계를 나타낸 것으로 LogK_{oa}와 Log(C_p/C_a) 사이에 큰 부(-)의 상관성(R²=0.7372, p<0.0001)을 보였다. C_a-C_p 간 회귀직선의 결정계수(R²=0.6357, p=0.0001)보다 LogK_{oa}-Log(C_p/C_a) 간 회귀직선의 결정계수가 더 커서 LogK_{oa}-Log(C_p/C_a) 모델이 C_a-C_p 모델보다 소나무 잎 중 PCDD/Fs 농도로 대기 중 PCDD/Fs 농도를 추정하기에 더 적합한 것으로 판명되었다. 이것은 천의 선행 연구인 PAHs와 PCBs 연구 결과와도 일치한다.^{7,8,27)}

4. 대기 중 PCDD/Fs의 소나무 잎으로의 침착율

Table 5는 C_a와 C_p를 이용하여 대기 중 PCDD/Fs

Table 5. Atmospheric PCDD/Fs sampling rate of PUF Disk PAS and pine needles

| Congeners | Suwon ³⁸⁾ | Ansan ³⁸⁾ | This study (Sm ³ /day-g dry) |
|---------------|-------------------------------|----------------------|--|
| | (m ³ /day-sampler) | | |
| 2378-T4CDD | 4.7 | 1.9 | - |
| 12378-P5CDD | 1.4 | 2.4 | 0.026 |
| 123478-H6CDD | 0.5 | 1.6 | 0.021 |
| 123678-H6CDD | 0.6 | 1.6 | 0.027 |
| 123789-H6CDD | 0.7 | 1.5 | - |
| 1234678-H7CDD | 0.7 | 1.7 | 0.018 |
| O8CDD | 1.6 | 1.4 | 0.018 |
| 2378-T4CDF | 1.5 | 1.9 | 0.185 |
| 12378-P5CDF | 1.2 | 2.5 | 0.082 |
| 23478-P5CDF | 1.2 | 2.1 | 0.050 |
| 123478-H6CDF | 0.9 | 1.7 | 0.035 |
| 123678-H6CDF | 1.0 | 1.6 | 0.044 |
| 123789-H6CDF | 1.1 | 1.0 | - |
| 234678-H6CDF | 0.9 | 1.6 | 0.034 |
| 1234678-H7CDF | 1.0 | 1.3 | 0.029 |
| 1234789-H7CDF | 0.7 | 0.9 | 0.030 |
| O8CDF | 0.8 | 0.4 | 0.028 |
| Mean | 1.2 | 1.6 | 0.045 |
| Min | 0.5 | 0.4 | 0.018 |
| Max | 4.7 | 2.5 | 0.185 |

의 소나무 잎으로의 침착율(sampling rate, m³/day-g dry)를 나타낸 것으로 침착율은 평균 0.018(0.045~0.185) m³/day-g dry로 분자량이 적을수록 침착율이 높은 경향을 보였다. 현재 전 세계적으로 가장 많이 사용되고 있는 PAS는 PUF disk PAS^{5,6)}인데 이 연구를 수행한 지역과 인근 지역인 수원과 안산 지역에서 행한 PUF disk에 침착된 PCDD/Fs의 침착율은 수원이 평균 1.2(0.5~4.7) m³/day of sampler, 안산이 1.6(0.4~2.5) m³/day of sampler이었다.³⁸⁾ 대기 중 PCDD/Fs의 소나무 잎으로의 침착을 단위는 m³/day-g dry이고 PUF disk로의 침착을 단위는 m³/day of sampler로 단위가 서로 달라 단순 비교를 하는 것은 어려움이 있지만 단위를 감안하여도 소나무 잎으로 침착율이 PUF disk로의 침착율보다 훨씬 낮아 PAS로서 소나무 잎은 PUF disk에 비하여 더 장기간 사용할 수 있음을 알 수 있었으며, 이것은 PAHs와 PCBs에 대한 연구에서도 이미 확인한 바가 있다.^{7,8)}

소나무 잎에 침착되는 대기 중 POPs는 SOCs이므

로 대기 중에서 가스상과 입자상으로 존재한다.³²⁻³⁴⁾ 대기 중 POPs의 소나무 잎으로의 주된 침착 경로는 건식 가스상 침착이므로 대기 중에서 가스상으로 존재하는 POPs는 일정한 비율(linear)로 계속 누적 침착되므로 더 장기간 침착되며, 입자상으로 존재하는 POPs는 잎에 단순 부착되기 때문에 일정하게 침착되는 기간이 상대적으로 짧다.^{21,22)} 그러나 POPs는 대기 중에서 입자상과 가스상으로 공존하는 SOCs이므로 입자상 분율이 비록 높아도 일부는 가스상으로 존재하므로 침착율은 낮지만 계속 누적 침착은 일어난다.^{7,8,21,22)} 천의 선행 연구에서 PCBs의 소나무 잎으로의 침착율은 평균 0.116(0.002~0.389) m³/day-g dry, PAHs는 0.16(0.00068~0.91) m³/day-g dry이었다.^{7,8)}

Table 5를 보면 대기 중 PCDD/Fs의 PUF disk와 소나무 잎으로의 침착율은 분자량이 커질수록 작아지는 경향을 보였다. 이것은 분자량이 작은 PCDD/Fs congener는 대기 중에서 가스상 분율이 높고, 반대로 분자량이 큰 congener는 대기 중에서 가스상 분율이 낮기 때문이며, 대기에서 PCDD/Fs 같은 POPs의 PUF disk나 소나무 잎으로의 주된 침착경로는 건식 가스상 침착이기 때문으로 생각된다.^{21,22,30)}

이상에서 살펴 본 바와 같이 Fig. 3에서 제시한 회귀식을 이용하여 소나무 잎 중 PCDD/Fs 농도(C_p)로 대기 중 PCDD/Fs 농도(C_a)를 계산할 수도 있고, Table 5에서 제시한 대기 중 각 PCDD/Fs의 소나무 잎으로의 침착율(sampling rates)을 이용하여 C_p로부터 C_a를 계산할 수도 있다. 대기 중 각 PCDD/Fs의 소나무 잎으로의 침착율은 (±)의 실험오차를 수반하는데 비하여 회귀직선을 이용하면 회귀직선이 (±)의 실험오차를 수렴하기 때문에 보다 정확한 C_a를 계산할 수 있을 것으로 기대한다. 소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs는 자외선과 대기 중 OH radical에 의하여 분해되며 대기 중 PCDD/Fs가 소나무 잎에 침착되는 침착율은 풍속의 영향을 받는다.^{15,17,18)} 그런데 LogK_{ow}-Log(C_p/C_a) 모델에서는 C_a와 C_p를 동시에 측정하기 때문에 PCDD/Fs의 자외선과 OH radical에 의한 분해와 풍속에 의한 오차문제가 모두 보정되므로 PAS를 보호용기 안에 넣지 않아도 문제가 없어진다. PUF disk는 보호용기 안에 넣어도 대기 중 POPs의 PUF로의 침착율은 풍속의 영향을 받는 것으로 확인되었다.³⁹⁾

V. 결 론

이 연구는 소나무 잎의 새순이 나오는 6월 1일부터 12월 31일까지 7개월 동안 대기 중 PCDD/Fs의 평균농도(C_a , pg/m^3)와 소나무 잎에 침착된 PCDD/Fs의 누적농도(C_p , $\text{pg}/\text{g dry}$) 사이의 상관성을 이용하여 소나무 잎을 대기 중 PCDD/Fs의 passive air sampler (PAS)로 사용이 가능함을 알아 본 것이다.

C_a 와 C_p 사이에는 정(+)의 상관성이 있는 것 ($R^2=0.6357$, $p=0.0001$)으로 나타났으나 $\text{Log}K_{ow}$ 와 $\text{Log}(C_p/C_a)$ 간에는 더 큰 부(-)의 상관성($R^2=0.7372$, $p<0.0001$)을 보여 소나무 잎 은 대기 중 PCDD/Fs의 PAS로 사용이 가능함을 알 수 있었다. 대기 중 PCDD/Fs의 소나무 잎으로 침착율은 평균 $0.045(0.018 \sim 0.185 \text{ m}^3/\text{day-g dry})$ 로 PUF disk PAS로의 평균 침착율 $1.4(0.4 \sim 4.7 \text{ m}^3/\text{day-sampler})$ 보다 훨씬 더 낮아 소나무 잎은 장기간 대기 중 PCDD/Fs를 채취하는 PAS로 적합함을 알 수 있었다.

References

- Eitzer BD, Hites RA. Atmospheric transport and deposition of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans. *Environ Sci Technol.* 1989; 23(11): 1396-1401.
- Bacci E, Cerejeira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D, Vighi M. Chlorinated dioxins : Volatilization from soils and bioconcentration in leaves. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1992; 48(3): 401-408.
- Gouin T, Mackay D, Jones KC, Harner T, Meijer SN. Evidence for the "grasshopper" effect and fractionation during long-range atmospheric transport of organic contaminants, *Environ Pollu.* 2004; 128: 139-48.
- Ministry of Environment. Official Method of Polychlorinated Dibenzo-*p*-Dioxins/Polychlorinated Dibenzofurans (PCDDs/PCDFs) in Ambient Air-HRGC/HRMS. ES 10308.1 2007.
- Choi SD. Calculation method for the concentration of persistent organic pollutants (POPs) collected by passive air samplers. *Journal of Korean Society for Atmosph Environ.* 2003; 29(2): 217-227.
- Shoeb M, Harner T. Characterization and comparison of three passive samplers for persistent organic pollutants. *Environ Sci Technol.* 2002; 36(19): 4142-4151.
- Chun MY. Sampling rate evaluation of atmospheric PAHs to pine needles for passive air sampler. *J. of Kor Soc Environ Anal.* 2011; 14(2): 83-88.
- Chun MY. Estimation of PCBs concentrations in ambient air using pine needles as a passive air sampler (PAS). *J Environ Health Sci.* 2012; 38(4): 360-368.
- Chun MY. Estimation of atmospheric PAH concentrations and sources at several sites using pine needles as a passive air sampler. *J Environ Health Sci.* 2014; 40(1): 38-46.
- Chun MY. Estimation of atmospheric PCBs concentrations of several sites using pine needles as passive air sampler(PAS). *J Environ Health Sci.* 2013; 39(2): 159-165.
- Aboal JR, Fernandez JA, Carballeira A. Sampling optimization, at site scale, in contamination monitoring with moss, pine and oak. *Environ Pollu.* 2001; 115(2): 313-316.
- Leed WA, Steinnes ES, Jones KC. Atmospheric deposition of PCBs to Moss (*Hylocomium splendens*) in Norway between 1977 and 1990. *Environ Sci Technol.* 1996; 30(2): 524-530.
- Meredith M, Hites RA. Polychlorinated biphenyl accumulation in tree bark and wood growth rings. *Environ Sci Technol.* 1987; 21(7): 709-712.
- Safe S, Brown KW, Donnelly KC, Anderson CS, Markiewicz KV, McLachlan MS, et al. Polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans associated with wood-preserving chemical sites: Biomonitoring with pine needles. *Environ Sci Technol.* 1992; 26(2): 394-396.
- Sinkkonen S, Paasivirta J. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere*, 2000; 40: 943-949.
- Xue LI, Lei F, Jun H, Gang YU. Photolysis of mono- through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in *n*-hexane and quantitative structure-property relationship analysis. *J of Environ Sci.* 2008; 20: 753-759.
- Niu JF, Chen JW, Martens D, Henkelmann B, Quan X, Yang FL, Seidlitz HK et al. The role of UV-B on the degradation of PCDD/Fs and PAHs sorbed on surfaces of spruce (*Picea abies* (L.) Karst) needles. *Contam. Toxicol.* 2004a; 322: 231-241.
- Schuler F, Schmid P, Schlatter C. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in cuticular waxes of Laurel cherry(*Prunus laurocerasus*). *Chemosphere*, 1998; 36(1): 21-34.

19. Totten LA, Eisenreich SJ, Brunciak PA. Evidence for destruction of PCBs by the OH radical in urban atmospheres. *Chemosphere*. 2002; 47: 735-746.
20. Chun MY. A Study on the Deposition of PCBs in air on coniferous needles. *J. of Kor Soc Environ Eng*. 1998; 20(10): 1377-1383.
21. Chun MY. Characteristics of PCDD/Fs deposited on pine needles. *J. of Kor Soc Environ Eng*. 2005; 27(6): 599-605.
22. Chun MY. Depositional characteristics and correction method of concentration of atmospheric PBDEs deposited on pine needles. *J. of Kor Soc Environ Tech*. 2014; 15(4): 315-328.
23. Bacci E, Cerejerira MJ, Gaggi C, Chemello G, Calamari D, Vighi M. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : the azalea model. *Chemosphere*. 1990; 21: 525-535.
24. Bacci E, Calamari D, Gaggi C, Vichi M. Bioconcentration of organic chemical vapors in plant leaves : experimental measurement and correlation. *Environ Sci Technol*. 1990; 24: 885-889.
25. Tremolada P, Burnett V, Calamari D, Jones KC. A study of the spatial distribution of PCBs in the UK atmosphere using pine needles. *Chemosphere*. 1996; 32: 2189-2203.
26. Morosini M, Schreltmuller J, Reuter U, Ballschmiter K. Correlation between C-6/C-14 chlorinated hydrocarbons levels in the vegetation and in the boundary layer of the troposphere. *Environ Sci Technol*. 1993; 27: 1517-1523.
27. Mackay M, Shiu WY, Ma KC. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals, Vol. II. Chelsea: Lewis Publishers, Inc.; 1992.
28. Ministry of Environment. Official method of persistent organic pollutants (POPs) in fish-HRGC/HRMS. ES10914.1. 2007.
29. US.EPA Method 1613. Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by Isotope dilution HRGC/HRMS. 1994. (<http://nlquery.epa.gov/epasearch/epasearch?querytext=Method+1613&fld=&areaname=&areacontacts=&areasearchurl=&typeofsearch> =epa&result_template=epafiles_default.xml&filter=sample4filt.hts) [accessed 10 Feb. 2015].
30. Pausch KW, McLachlan MS, Umlauf G. Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans to lolium multiflorum(Rye Grass). *Environ Sci Technol*. 1995; 29(4): 1090-1098.
31. Chun MY. Relationship between PAHs concentrations in ambient air and deposited on pine needles. *Environ Health Toxi*. 2011; 26: e2011004 eISSN 2233-6567.
32. Yeo HG, Choi MK, Chun MY, Sunwoo Y. Gas/particle concentrations and partitioning of PCBs in the atmosphere of Korea. *Atmosph Environ*. 2003; 37: 3561-3570.
33. Oh JE, Choi JS, Chang YS. Gas/particle partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in atmosphere; evaluation of predicting models. *Atmosph Environ*. 2001; 35: 4125-4134.
34. Baek SO, Choi JS. Effect of ambient temperature on the distribution of atmospheric concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons in the vapor and particulate phase. *J. Kor Air Pollu Res Associ*. 1998; 14(2): 117-131.
35. Harner T, Bidleman TF. Measurement of octanol-air partition coefficients for polychlorinated biphenyls. *J. Chem. Eng. Data*. 1996; 41: 895-899.
36. Govers HAJ, Krop HB. Partition constants of chlorinated dibenzofurans and dibenzo-*p*-dioxins. *Chemosphere*. 1998; 37(9-12): 2139-2152.
37. Moussaoui Y, Tuduri L, Kerchich Y, Meklati BY, Eppe G. Atmospheric concentrations of PCDD/Fs, dl-PCBs and some pesticides in northern Algeria using passive air sampling. *Chemosphere*. 2012; 88: 270-277.
38. Heo JW, Lee GW. Field-measured uptake rates of PCDDs/Fs and dl-PCBs using PUF-disk passive air samplers in Gyeonggi-do, South Korea. *Sci of the Total Environ*. 2014; 42-50: 491-492.
39. Tuduri L, Harner T, Hung H. Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates. *Environ Pollu*. 2006; 144: 377-383.