

## 소나무와 잣나무에서 배출되는 주요 테르펜의 배출특성에 관한 비교연구

### A Study on the Comparison to Source Profile of the Major Terpenes from Pine Tree and Korean Pine Tree

지 동 영<sup>1)</sup> · 김 소 영\* · 한 진 석  
국립환경연구원 대기화학과, <sup>1)</sup>건국대학교 환경공학과  
(2001년 10월 4일 접수, 2002년 10월 14일 채택)

D.Y. Ji<sup>1)</sup>, S.Y. Kim\* and J.S. Han  
*Atmospheric Chemistry Division, National Institute of Environmental Research*  
<sup>1)</sup>*Dept. of Environmental Engineering, Kon-Kuk University*  
(Received 4 October 2001, accepted 14 October 2002)

#### Abstract

A field study was conducted to estimate the emission rate of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) from pine trees. In addition, the influences of meteorological variables on their distribution characteristics have been investigated. A vegetation enclosure chamber was designed and constructed of Tedlar bag and acril. Sorbent tubes made up of Tenax TA and Carbotrap were used to collect biogenic VOCs emitted from each individual tree. Analysis of BVOCs was performed using a GC-FID system. The fundamental analytical parameters including linearity, retention time, recovery efficiency, and breakthrough volume were examined and verified for the determination of monoterpene emission rates. Total average concentration of each component is found to be  $\alpha$ -pinene (16.5),  $\beta$ -pinene (4.61) from pine trees, and  $\alpha$ -pinene (42.4),  $\beta$ -pinene ( $18.7 \text{ ng (gdw)}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ ) from Korean pine trees.

On the basis of our study,  $\alpha$ -pinene was found to be the major monoterpene emitted from both pine and Korean pine trees which were accompanied by  $\beta$ -pinene, camphene, and limonene. In ambient air, variable monoterpene compositions of emissions from pine trees were similar to Korean pine trees.

Emission rates of monoterpene from each tree were found to depend on such parameters as temperature and solar radiation.

**Key words** : biogenic VOCs, meteorological variables, monoterpene

#### 1. 서 론

\* Corresponding author  
H.P : 017-228-7069, E-mail : kimsy@hanmail.net

인간의 활동에 의해 생성되고 배출되는 휘발성유

기화합물질 (Volatile Organic Compounds : 이하 VOCs라 함)들의 대기화학적 역할과 중요성은 50여년 전에 LA smog에 대한 Haggen-smit의 연구를 계기로 정립되어 왔다. 이후 VOCs는 광화학 스모그의 전구물질로서 규명되어, 이들의 생성 메카니즘에 대한 포괄적이고 종합적인 연구가 진행되어 지속적으로 발전되어 왔다. 최근에는 도시의 오존농도가 증가하여 규제수준을 초과하는 횡수가 많아짐에 따라 VOCs의 대기 중 거동과 광화학 반응에서의 중요성이 인식되어 이를 규명하기 위하여 활발한 연구가 진행되고 있으며, 오존의 생성을 최소화하기 위한 방법으로 VOCs와 같은 탄화수소를 제어하는 방법이 연구되고 있다(Babara *et al.*, 1996).

한편 자연적으로 배출되는 VOCs에 대해서는 인위적인 배출현상보다 다소 늦게 인식되어 1970년대부터 나무, 초지 등의 식물류로부터 이소프렌 (isoprene), 모노터펜 (테르펜)류의 화합물이 배출된다는 사실이 밝혀지는 것을 계기로 중요성이 새로이 부각되었다(Dimitriades, 1981).

이후 자연 배출원 VOCs는 대기 중에서 blue haze를 발생시키거나 입자를 형성하는 등의 원인으로 작용하는 것으로 생각되어 왔으며 최근에는 2차 오염물질을 생성하고 이들의 광화학반응으로 인한 오존생성에 대한 연구가 진행되고 있다(Alvarado *et al.*, 1998).

따라서 대류권에서 생성되는 오존을 저감하기 위해서는 인위적인 VOCs에 대한 배출량을 파악하는 것도 중요하지만 자연적 VOCs의 양을 정확히 파악하는 것도 무엇보다도 중요한 과제라 할 수 있다. 현재 미국이나 유럽에서는 이와 관련된 연구가 많이 진행되어 왔으나(Danelia *et al.*, 2001; Guenther *et al.*, 1991; Juuti *et al.*, 1990; Lamb *et al.*, 1987; Tingey *et al.*, 1980) 우리나라의 경우 인위적 배출원에 대한 자료는 몇 년 전부터 배출원 별 배출실태 파악이 조금씩 이루어지고 있지만, 아직 자연발생원 VOCs에 대한 측정이나 배출량 추정이 미흡한 실정으로 이 부분에 대한 연구가 이루어져야 우리나라 전체에 대한 정확한 총 VOCs 배출량 파악이 가능하고 이에 따른 저감대책을 논의할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구에서는 자연적으로 발생하는 VOCs의 배출물질 구성비에 대한 연구를 위해 서울 불광동에 위치한 국립환경연구원(현재 한국환경정

책·평가연구원) 내에 있는 침엽수종 소나무와 잣나무를 선택하여 1999. 8~1999. 10월 동안 배출되는 자연적 VOCs(테르펜)의 배출물질 구성성분 및 구성비를 비교하고 기상인자 변화에 따른 배출특성을 알아보고자 한다.

## 2. 실험 및 방법

### 2.1 실험 내용

자연적으로 배출되는 VOCs의 배출량 및 배출율을 측정하기 위해서는 배출원의 특성을 파악하고 그 종류와 수를 결정하여 적합한 측정·분석방법으로 조사하여야 한다. 본 연구에서는 VOCs의 자연적 배출원에 대하여 테르펜류를 중심으로 문헌조사를 통하여 배출량이 많은 것으로 알려진 침엽수종의 소나무 (*pinus densiflora*, 학명)와 잣나무 (*pinus koraiensis*, 학명)를 대상으로 조사하였다. 이들 나무는 지역에 따른 약간의 편차는 있지만 우리나라 전역에 걸쳐 가장 많이 분포하는 종류이므로 대상 나무로 선정하였다. 많은 자연적 VOCs 물질 중에서 문헌고찰에 따라 배출되는 양이 충분하고 일반적인 측정방법으로 측정가능한 물질로 테르펜류 중의  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene를 중점적으로 고찰하였으며, camphene, limonene의 물질은 두 침엽수의 배출특성차이를 비교하기 위해 선택하여 측정하였다(Isidorov *et al.*, 1985).

### 2.2 시료채취장치

나무로부터 배출되는 VOCs를 채취하기 위해 그림 1과 같은 장치를 설계하여 대상물질을 채취하였다. 이 장치는 나무에서 발생하는 탄화수소류를 채취하기 위해 최근 자주 사용되고 있는 VET (Vegetation Enclosure Techniques) 방법을 이용한 것이다. 이 방법의 장점은 보다 간단하게 고농도의 시료를 얻을 수 있고 배출원에서 배출량을 직접 측정할 수 있다는 점이다. 그러나 일반적으로 VET 방법이 dynamic flow system으로 챔버 내의 zero air와 배출되는 VOCs의 물리적인 혼합이 균일하게 이루어진 반면 본 실험에 사용된 장치는 이런 물리적인 혼합을 충분히 제공하지 못해 다소 보완될 필요성이 있다고 사료된다.

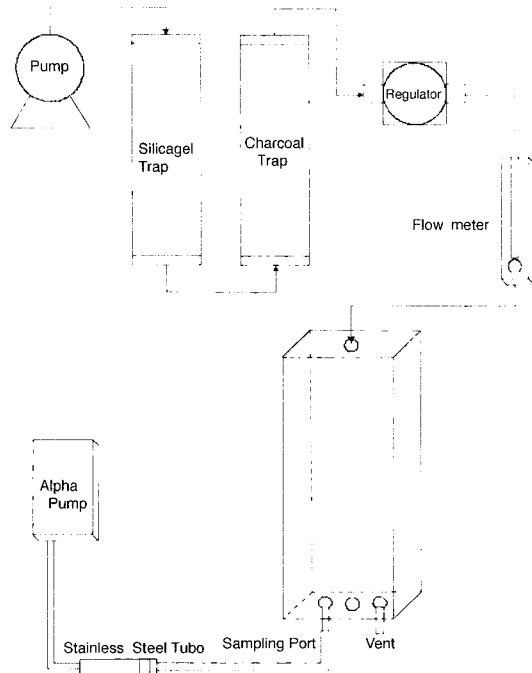


Fig. 1. Diagram of sampling device.

그림에서 볼 수 있듯이 chamber는 직육면체 (20 × 20 × 50 cm)로 설계되었으며 아래 면은 나뭇가지를 넣을 수 있도록 아크릴판을 절반씩 나누어서 접착하였으며 직경 0.5 cm 정도의 구멍 2개를 뚫어 sampling port와 vent port로 사용하였고 윗면은 teflon bag을 크기에 맞게 절단하여 접착하고 구멍 1개를 뚫어 zero air를 공급하는데 사용하였다. 옆면은 1 × 50 cm의 아크릴로 프레임을 만들고 teflon bag을 이용하여 아크릴 안쪽으로 코팅하여 제작하였다.

또한 zero air를 공급하기 위하여 pump 또는 compressor를 사용하여 공기를 흡입하고, 일반 대기 중의 수분제거를 위한 silicagel trap과 휘발성물질 등 기타 대기오염물질 제거를 위한 charcoal trap을 통과한 후 유량의 변동을 줄이고 일정 유량을 지속적으로 공급해 주기 위하여 regulator와 flow meter를 통과시켜 chamber내부로 흘러가도록 하였다.

2.3 시료채취 방법 및 분석방법

EPA TO-17에 따라 특정흡착제가 충전된 흡착관

Table 1. Sampling method for source.

	Pine tree	Korean pine tree
Sampling location	Seoul, Bulqwang dong	Seoul, Bulqwang dong
Sampling period	1999. 8. 28 ~ 10. 10	1999. 9. 4 ~ 10. 10
Sampling time	AM 9:00 ~ PM 6:00	AM 9:00 ~ PM 6:00
Inlet flow	5 l/min	4 l/min
Sampling flow	100 ml/min	100 ml/min

에 시료를 채취하는 방법을 사용하였다. 흡착관은 C<sub>7</sub>에서 C<sub>26</sub>까지의 물질을 선택적으로 잘 흡착시키는 300 mg Tenax TA (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)와 C<sub>5</sub>에서 C<sub>14</sub>까지를 선택적으로 잘 흡착시키는 300 mg Carbotrap™ (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)로 충전되었고 이것을 열탈착기 (ATD-400, Perkin Elmer)를 사용하여 1시간 동안 안정화시킨 후 사용하였다. 각 배출원 별 시료 채취 방법은 표 1과 같다.

주요 분석 장치는 열탈착 시료 주입장치 (automatic thermal desorption; ATD 400, Perkin Elmer)와 불꽃이온화검출기 (Flame Ionization Detector, FID)가 장착된 가스크로마토그래프 (Gas Chromatography, GC, Perkin Elmer)로 구성된다. GC의 oven 승온조건은 40°C에서 15분간 유지시키다가 분당 5°C씩 상승하게 하여 170°C로 유지한 다음 다시 분당 15°C씩 상승하게 하여 최종 온도 200°C에서 6분 동안 머무르게 한다. 분석대상 VOCs의 정성 분석을 위해서 GC-MS를 사용하지 않고 GC-FID를 통해 보유시간 (retention time)을 이용하였고 정량 분석을 위해서는 외부표준법 (external standard method)을 이용하여 농도와 peak area의 관계를 나타내는 검량선을 이용하였다. 분석과정은 다음과 같다.

시료흡착관에 흡착된 VOCs는 ATD 400 장치에서 헬륨가스 30 ml/min로 320°C에서 10분간 열탈착되어 -30°C로 유지되는 cold trap에 농축된다. cold trap은 200 mg Carbotrap™ (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)과 200 mg Carbosieve (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)로 충전된 제품을 구입하여 안정화 후 사용하였다. cold trap에 농축된 시료는 다시 350°C에서 5분간 열탈착되어 가스크로마토그래피로 주입된다. 온라인법으로 시료를 채취할 경우, 시료는 바로 저온의 cold trap에 흡착되고 역시 350°C에서 5분간 열탈착되어 가스크로마토그래피로 주입된다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분석 방법의 검증

분석기기와 분석절차의 검정을 위해서 몇 가지 실험을 실시하였다. 우선 각 VOCs 물질들의 직선성을 알아보기 위해서 각 물질의 표준액을 희석하여 100, 200, 300, 1000 ng로 증가시켜 각 성분의 정량용 질량수와 면적의 비를 구하여 검량선을 작성한 결과 limonene ( $R^2 = 0.998$ ),  $\alpha$ -pinene ( $R^2 = 0.995$ ), camphene ( $R^2 = 0.998$ ),  $\beta$ -pinene ( $R^2 = 0.986$ ) 모두 직선성이 양호한 것으로 나타났다.

또한 흡착관에 대한 회수율을 검사하기 위해 Hexane을 함유한 표준가스를 동일한 유량으로 흡착관에 채취한 후 분석하여 Cold trap에서 탈착되는 양과 비교한 결과 흡착관에서의 회수율이 평균 90%로 비교적 양호한 결과를 나타내었다.

흡착관에 대한 포집효율 검사결과 포집효율은 각 물질의 표준액 1000, 2000, 3000, 5000 ng 대해 camphene를 제외한 모든 물질의 효율이 90% 이상으로 나타났으며, 시료 경우에도 모든 물질의 포집효율이 90% 이상으로 나타났다.

#### 3.2 소나무와 잣나무에서 배출되는 $\alpha$ -pinene과 $\beta$ -pinene의 배출량

일반적으로 침엽수에서 배출되는 테르펜 물질의 종류는 수십 가지에 이르지만 (Rachel *et al.*, 1996; Evans *et al.*, 1982; Hrutford *et al.*, 1974) 각 나무에서 지배적으로 배출되는 물질은 약 3가지 정도인 것으로 알려지고 있다 (Zimmerman, 1979). 표 3은 나무에서 배출되는 테르펜의 종류를 검출되는 빈도에 따라 3그룹으로 나눈 것이다. 본 실험에서는 측정대상항목을 isoprene, 테르펜 중  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, limonene을 선정하여 실험을 실시하였는데 실험결과 isoprene의 경우 소나무와 잣나무에서는 거의 검출되지 않았다. 이는 isoprene이 일반적으로 침엽수보다는 활엽수 중 낙엽수림에서 많이 발생하는 물질이기 때문에 나타난 결과라고 사료된다. 다양한 테르펜 중 상기 4물질을 선택한 것은 다른 물질의 표준물질을 구하는데 어려움이 있어 4가지 물질에 대한 측정·분석을 실시하였다. 그러나 테르펜의 경우 대기 중  $NO_x$ 의 영향과 분석과정의

흡착관 탈착과정 중 다소 높은 탈착 온도조건으로 인해 이중, 삼중결합을 이루는 물질들, 특히 camphene, limonene의 배출량이 과소 평가 되는 경우가 보고되고 있으며, 본 연구 결과도 기존의 연구결과 (Kim, 2001)에 비해 다소 낮게 검출되는 경향을 보이고 있다. 따라서  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene를 제외한 물질의 배출량은 본 실험에서는 정량적인 의미를 부여하는데 좀 더 세밀한 보완 검토가 필요할 것으로 사료된다.

표 2는 소나무와 잣나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 농도를 당시의 기상조건과 함께 나

**Table 2. Results of monoterpene ( $ng(gdw)^{-1} hr^{-1}$ ) from pine tree, korean pine tree, and meteorological condition during sampling.**

Component	Component	Sample number	Avg.	S.D.	Max.	Min.
Pine tree	$\alpha$ -pinene	31	16.5	13.5	49.7	1.87
	$\beta$ -pinene	31	4.61	4.42	15.5	0.57
	Temp. ( $^{\circ}C$ )	31	24.3	4.38	30.5	13.9
	Humidity (%)	31	76.0	8.66	90	57
	Solar radiation ( $MJ/m^2$ )	31	10.3	4.58	16.7	1.9
Korea pine tree	$\alpha$ -pinene	24	40.9	36.1	133	1.01
	$\beta$ -pinene	24	18.1	15.5	58.8	0.78
	Temp. ( $^{\circ}C$ )	24	23.4	4.46	29.8	13.9
	Humidity (%)	24	75.7	8.46	90	57
	Solar radiation ( $MJ/m^2$ )	24	10.1	4.76	16.7	1.9

**Table 3. Examples of monoterpenes emitted by vegetation.** (Isidorov, 1985; Zimmerman, 1979)

Major	Frequent	Occasional
$\Delta^3$ -Carene	$\alpha$ -Thujene	$\alpha$ -Fenchene
d-Limonene	Tricyclene	$\beta$ -Fenchene
Myrcene	Terpinolene	$\delta$ -Fenchene
$\alpha$ -pinene	$\alpha$ -Terpinene	$\epsilon$ -Fenchene
$\beta$ -pinene	$\beta$ -Terpinene	Bornylene
Sabinene	$\gamma$ -Terpinene	Alloocimene
Camphene	p-Cymene	Methyl chavicol
1,8-Cineole	$\alpha$ -Phellandrene	p-Cymen-8-ol
$\beta$ -Phellandrene	trans-Ocimene	Linalool
	cis-Ocimene	2-Methyl-6-methylene-1,7-octadiene-3-one
	2-Carene	Pinocarvone
		Verbenone
		Fenchone
		Thujone
		Camphor

타내었다. 일반적으로 나무 껍에서 배출되는 테르펜의 양은 건중량으로 나타내며 다음과 같은 식으로 나타낸다(Kim, 2001).

$$\begin{aligned} & \text{Emission rate (ng (gdw)}^{-1} \text{ hr}^{-1}) \\ & = \text{total flow rate (Lhr}^{-1}) \times \text{sample concentration} \\ & \text{(ngL}^{-1}) \div \text{total dry weight of needles (gdw)} \end{aligned} \quad (1)$$

본 실험 측정기간 중 소나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene의 농도는 평균 16.5 ng (gdw)<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>로  $\beta$ -pinene (4.61 ng (gdw)<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>)보다 높게 나타났다. 그리고 측정기간 중 가장 농도가 높았던 날은 8/30 (total : 82.5 ng (gdw)<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>)로 이 기간에 기온과 일사량의 수치도 다른 측정기간과 비교하여 다소 높아 소나무에서 배출되는 테르펜의 양이 기온과 일사량과 같은 기상조건에 따라 변화하는 것을 알 수 있다.

소나무와 마찬가지로 잣나무에서 배출되는 물질 중  $\alpha$ -pinene의 농도가 준 정량적이기는 하지만 평균 40.9 ng (gdw)<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>로 가장 높게 나타났으며,  $\beta$ -pinene이 30.1 ng (gdw)<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>의 농도를 나타내었다. 측정기간 중 가장 농도가 높았던 날은 9/13 (total : 215 ng (gdw)<sup>-1</sup> hr<sup>-1</sup>)로 이 날 평균기온과 일사량이 다른 기간과 비교하여 비교적 높아 배출량에 영향을 미친 것으로 사료된다.

**3.3  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 상관성 비교**

그림 2는 소나무와 잣나무에서 가장 많이 배출되는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 상관성을 나타낸 그림이다. 소나무의 경우 기상변화에 따라 총 배출되는

테르펜의 양은 차이가 있었지만 각 물질의 구성비에는 큰 영향을 미치지 않아 소나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 농도변화는 큰 차이를 보이지 않아 상관성(R<sup>2</sup>=0.915)이 높은 것으로 나타났다. 잣나무의 경우도 소나무와 마찬가지로  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 농도변화에 큰 차이를 보이지 않았으며 두 물질의 상관성(R<sup>2</sup>=0.782)은 소나무에 비해서 다소 떨어지는 것으로 나타났다.

**3.4 소나무와 잣나무의 배출특성**

소나무와 잣나무는 우리나라의 침엽수 중에서 전국에 두루 분포하고 있는 수종이다. 두 나무 모두 침엽수림에 속하기 때문에 두 나무간의 뚜렷한 배출특성 차이를 규명하기에는 어려움이 있으나 본 실험결과 두 나무의 생태환경이나 실험 대상 나무가지의 상태에 따라서 구성물질간의 차이를 나타내었다. 그림 3은 소나무와 잣나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene, limonene의 구성비를 나타낸 것이다. 두 나무 모두  $\alpha$ -pinene이 가장 많은 구성비를 보였으며 소나무의 경우  $\alpha$ -pinene >  $\beta$ -pinene > camphene > limonene의 순서로 구성비의 분포를 보였다. 잣나무의 경우 소나무와는 달리  $\alpha$ -pinene >  $\beta$ -pinene > limonene > camphene의 분포를 보여 camphene, limonene이 두 나무의 배출특성 차이에 주요한 역할을 하는 것으로 나타났다. 또한 두 나무 모두 배출되는 물질들의 구성비가 월 간 차이를 거의 보이지 않아 기온 및 일사량에 변화에 따라 배출량의 차이는 일어나지만 배출되는 테르펜의 각 물질별 구성비에는 영향을 주지 않는 것을 알

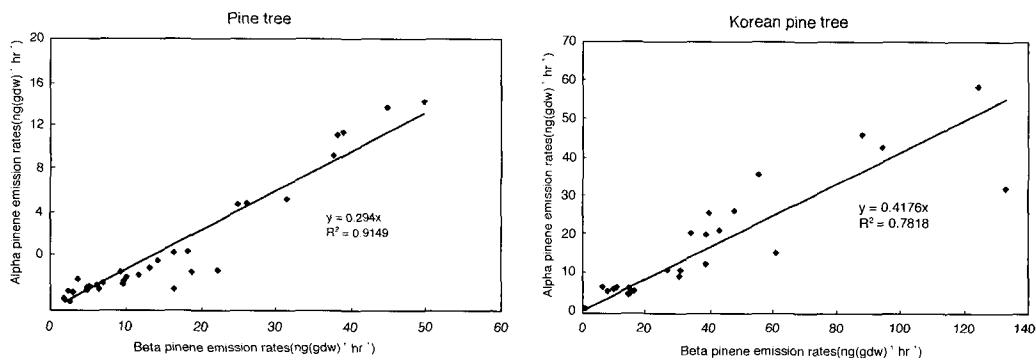


Fig. 2. Relationship of  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene for pine tree and Korea pine tree.

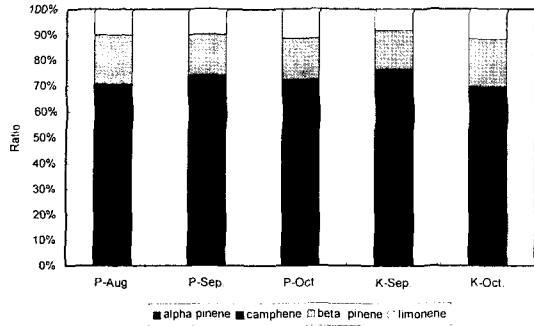


Fig. 3. Distribution of monthly fractional monoterpene emission rate for pine tree and Korean pine tree.

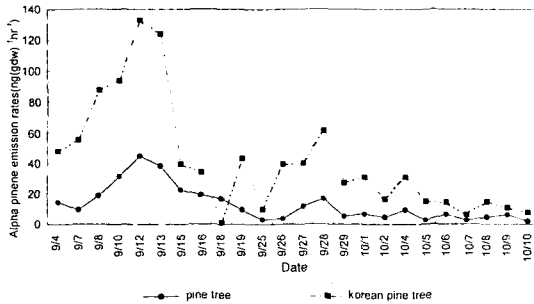


Fig. 4. Comparison of  $\alpha$ -pinene emission rate for pine tree and Korean pine tree.

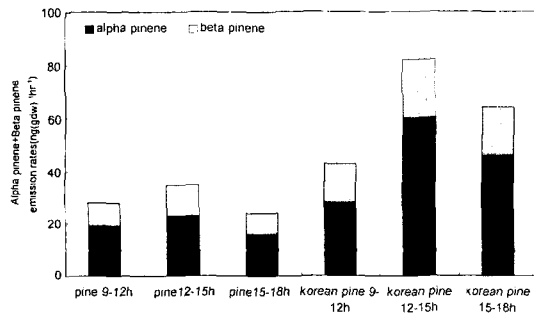


Fig. 5. Comparison of 3 hr average emission rate, and fractional compositions for pine and Korean pine tree.

수 있다. 그림 4는 두 나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene 을 날짜별로 비교한 것이다. 그림에서 보듯이 전체 적인 경향은 비슷하지만 대체적으로 잣나무의 농도

가 더 높은 것으로 나타났다. 잣나무농도가 소나무 보다 높은 이유는 실험대상 나무의 종이 다르고 또 한 생태환경이 다르기 때문인 것으로 사료된다.

그림 5는 두 나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 3시간 평균 배출량을 나타낸 것이다. 소나무에서는 12~15h > 9~12h > 15~18h, 잣나무에서는 12~15h > 15~18h > 9~12h의 순서로 배출량이 많았으며, 두 나무 모두 일 중 가장 많이 배출된 시간은 12~15h로 나타났다.

### 3. 5 온도인자와의 관계

일반적으로 식물에서 배출되는 자연적 VOCs의 배출량에 영향을 미치는 기상인자로는 여러 가지가 있지만 그 중에서는 온도와 햇빛의 강도는 가장 중요한 인자로 작용하고 있다. 어떤 학자들은 나무에서 배출되는 테르펜의 배출량은 온도에만 영향을 받는다고 하고 (Danelia *et al.*, 2001; Guenther *et al.*, 1991, 1993, 1995; Juuti *et al.*, 1990; Lamb *et al.*, 1987; Tingey *et al.*, 1980) 또 어떤 학자들은 테르펜의 배출량은 온도 뿐만 아니라 빛의 강도에도 어느 정도 영향을 받는다고 한다 (Monson *et al.*, 1995; Staudt *et al.*, 1995; Janson, 1993). 또한 일반적으로 나무에 따라 다소 차이는 있지만 침엽수의 경우 빛의 강도보다는 온도에 더 민감한 것으로 알려져 있으며 활엽수의 경우 이와 반대로 온도보다는 빛의 강도에 더 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 따라서 두 기상인자가 서로 상호적으로 테르펜의 배출에 어떠한 영향을 미치는지 파악하는 것은 상당히 어려운 일이라고 볼 수 있다. 그림 6은 본 측정기간 중 두 기상인자, 온도와 빛의 강도의 상관성을 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이  $r^2 < 0.3$  이하로 나타나 본 실험에서는 온도와 빛의 강도가 뚜렷한 관계를 나타내지 못하고 있음을 알 수 있었다.

일반적으로 온도의 경우 테르펜의 배출량에 가장 민감한 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데 온도는 소나무 앞에서 증발되는 테르펜의 양을 조절하는데 주요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다 (Kim, 2001).

그림 7은 측정기간 중 온도의 변화와  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 배출량을 함께 비교한 것이다. 그림에서도 볼 수 있듯이 두 나무 모두 10월 1일을 기점으로 온도가 다소 낮아짐에 따라  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -

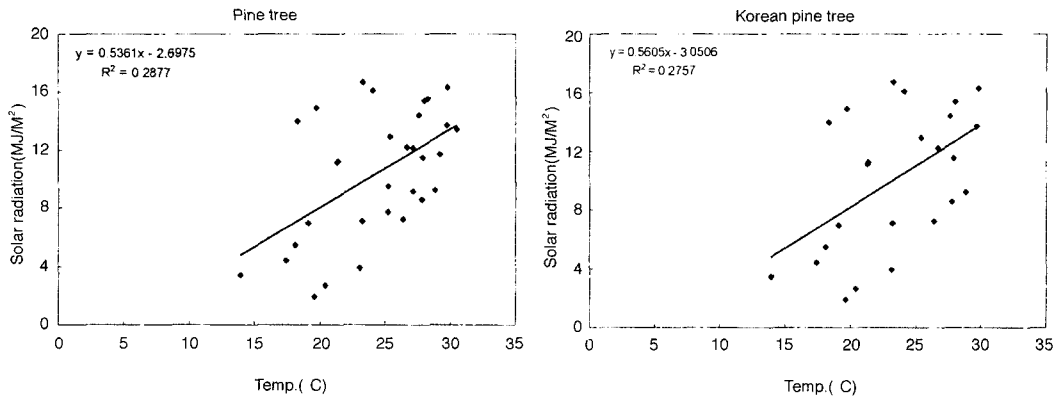


Fig. 6. Relationship between solar radiation and temperature for sampling period.

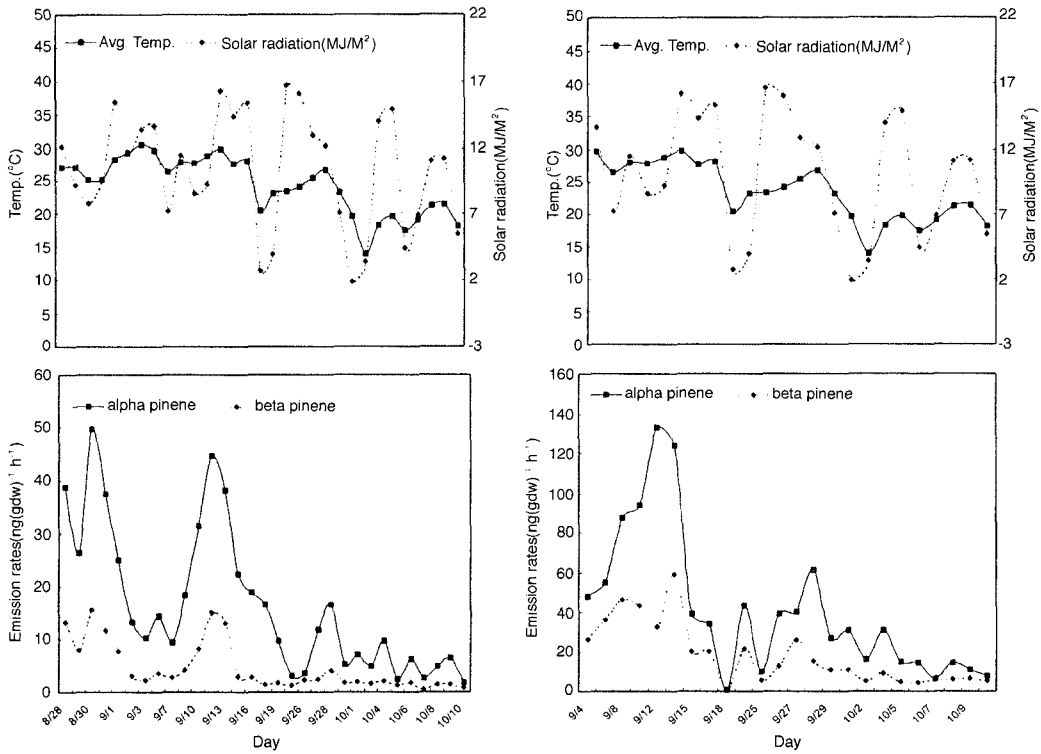


Fig. 7. Daily variation of temperature, solar radiation and  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene.

pinene의 배출률도 이전의 날보다 감소하는 경향을 보이고 있다.

그림 8은 두 나무에서 배출되는 테르펜 중  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene를 온도별로 나타낸 것이다. 두

나무 모두 배출되는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 농도가 온도가 가장 높은 25~30°C 범위에서 가장 높은 값을 보여 본 측정기간 중 온도가 높을수록  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 배출률에 더 많은 영향을 미

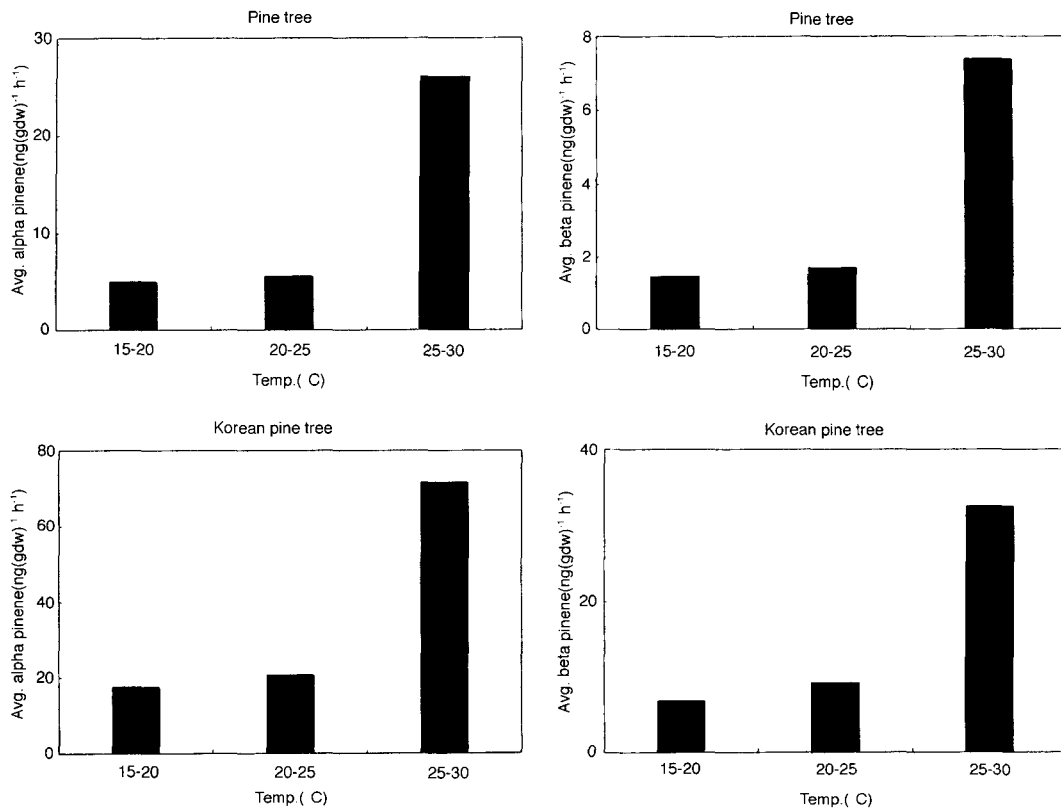


Fig. 8. Variation of α-pinene, β-pinene on distribution of temperature.

치는 것을 알 수 있다.

일반적으로 온도에 대한 테르펜 양의 변화는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다 (김조천, 2001; Tingey, 1981).

$$\ln(ER) = a(T) + b \quad (2)$$

여기서 ER은 emission rate (μg/gdw-hr or μg/m<sup>2</sup>-hr)를 나타내고 T는 온도(°C), a는 배출되는 테르펜 물질의 특성과 나무형태에 따른 상수를 나타낸다.

또한 식(2)는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다 (Kim, 2001; Guenther *et al.*, 1991). 식(3)은 다양한 온도조건에서 측정된 테르펜의 양을 정상상태로 표준화하는데 이용한다.

$$ER = ER_s \times \exp(\beta(T - T_s)) \quad (3)$$

여기서 ER은 온도 T(K)에서 배출되는 테르펜의

emission rate를 나타내고 ER<sub>s</sub>는 표준온도 T<sub>s</sub>(K)에서 배출되는 테르펜의 emission rate를 나타낸다. β (K<sup>-1</sup>)는 실험상수로 절대값 b와 β의 값은 같다.

그림 9는 본 측정기간 중 배출되는 α-pinene과 β-pinene과 온도의 상관성을 나타낸 것이다. 소나무의 경우 온도와 α-pinene의 r<sup>2</sup>이 0.460, b값이 0.143, 잣나무에서 배출되는 α-pinene과 온도의 r<sup>2</sup>이 0.463, b값이 0.167으로 나타났으며, 소나무에서 β-pinene과 온도의 r<sup>2</sup>값이 0.433, b값이 0.133, 잣나무의 r<sup>2</sup>이 0.602, b값이 0.173으로 나타나 소나무보다는 잣나무가 온도에 약간 더 높은 상관성을 나타내었다. 그러나 두 나무 모두 측정이 사계절 중 온도가 가장 높은 여름철에 이루어 졌음을 감안하면 온도와 테르펜의 상관성이 비교적 낮은 것을 볼 수 있는데, 이는 일반적으로 테르펜의 계절적인 변화를 살펴보면 사계절 중 여름철에 온도와 가장 강한 상



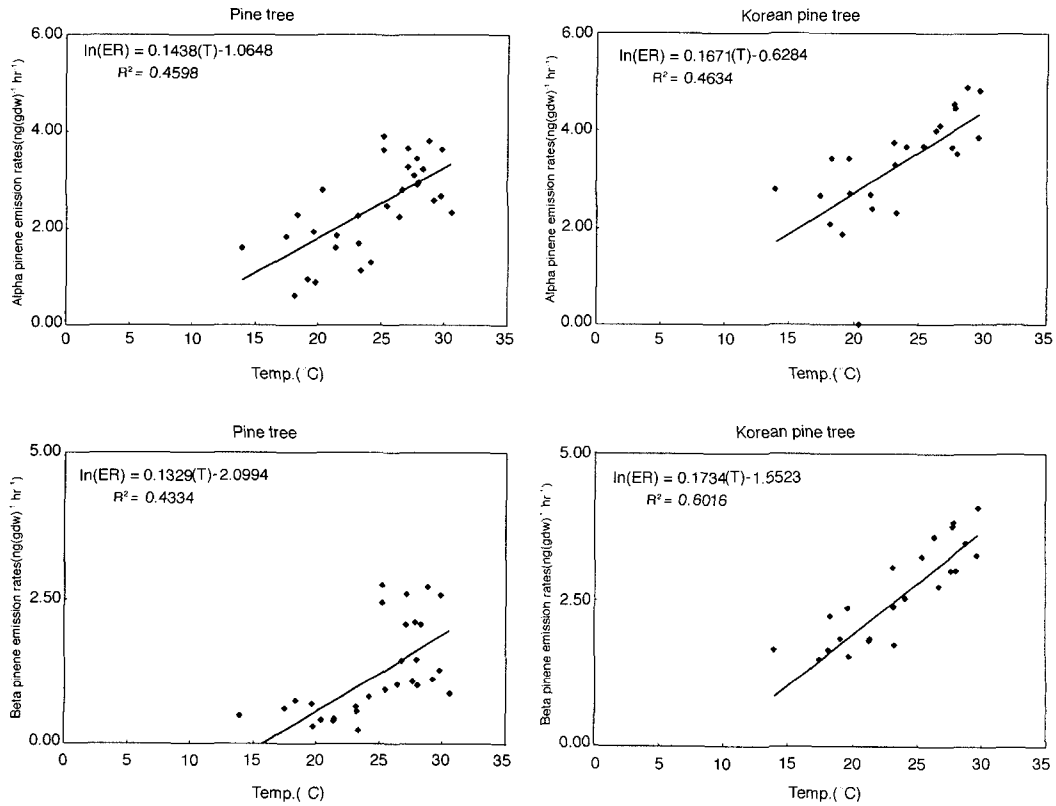


Fig. 9. Relationship between  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene and temperature for pine tree and korean pine tree.

관성을 보이는 것으로 조사되고 (Danelia *et al.*, 2001; Kim, 2001)있기 때문이다. 본 실험에서 온도와 배출량간의 상관성이 그리 높지 않게 나타난 것은 비록 온도가 테르펜의 배출에 상당한 기여를 하더라도 온도 이외에도 다른 요인들이 테르펜의 배출에 기여를 한 것으로 사료된다 (Kim, 2001; Tingey *et al.*, 1991). 일반적으로 자연적 VOCs의 배출량에 영향을 미치는 요인으로는 알려진 것은 온도 이외에도 습도, 나무의 나이, 계절의 변화 등이 있다 (Kim, 2001).

#### 4. 결 론

전 지구적으로 인위적 배출원 보다 많이 배출되고 있는 자연기원의 VOCs를 측정하고 배출량을 구

하기 위하여 흡착관과 enclosure chamber를 이용하여 1999. 8~1999. 10월 불광동에서 소나무와 잣나무의 자연적 VOCs의 배출물질을 측정·분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

두 소나무에서 배출되는 주요 물질이  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene이라는 것을 알 수 있었다. 소나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene의 농도는 평균  $16.5 \text{ ng (gdw)}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 로  $\beta$ -pinene ( $4.61 \text{ ng (gdw)}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ )보다 높게 나타났다. 잣나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene의 농도는 평균  $40.9 \text{ ng (gdw)}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ 로  $\beta$ -pinene ( $30.1 \text{ ng (gdw)}^{-1} \text{ hr}^{-1}$ )보다 높게 나타났다. 이는 두 나무의 생리학적 차이에 기인한 것으로 사료된다.

소나무와 잣나무에서 배출되는 테르펜의 구성비는 다음과 같이 소나무의 경우  $\alpha$ -pinene >  $\beta$ -pinene > camphene > limonene의 순서를 나타냈으며 잣나무의 경우  $\alpha$ -pinene >  $\beta$ -pinene > limonene > cam-

phene의 분포를 보여 camphene, limonene이 두 나무의 배출특성 차이에 주요한 역할을 하는 것으로 나타났다.

소나무와 잣나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene의 상관성 분석결과  $r^2$ 이 각각 0.92, 0.78로서 비교적 높아 두 나무 모두 배출되는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene의 관계가 유사한 것으로 나타났다.

온도와 두 나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene의 상관성 분석결과 잣나무에서 배출되는  $\beta$ -pinene ( $r^2=0.6$ ) 이외에 모든  $r^2$ 이 0.5 이하로 비교적 낮게 나타났는데 이는 침엽수림에서 배출되는 테르펜의 배출량에 기인하는 인자로서 대기 중의 온도가 물론 가장 주요한 작용을 미치지만 이외에도 대상나무의 나이, 계절의 변화, 나뭇잎의 습윤 면적 등이 배출량에 주요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있어 온도이외에 다른 인자들에 의해 영향을 받은 것으로 사료된다.

본 실험은 국내에서 자연적 VOCs의 배출특성에 대한 연구가 활발하지 못할 때 수행된 점에 있어서 시료채취 과정과 분석에 다소 보완될 점이 있다고 본다. 따라서 본 실험의 연구결과의 정량적인 데이터는 보다 세밀한 보완 검토가 필요하다고 인정되지만 두 소나무속 침엽수의 배출특성에 대한 상대적 비교는 유용한 결과라고 사료된다.

또한 측정기간이 짧아 테르펜의 계절적 특성을 파악하는데 어려움이 있었으며, 다양한 테르펜 중 많은 물질을 선택하지 못해 총 테르펜의 배출량을 파악하는데도 어려움이 있었다. 향후 좀더 측정기간을 연장하여 단기간(한 계절 주기)에 배출되는 테르펜의 배출특성과 장기간(1년 주기)의 배출특성 차이 및 나무의 수령에 따른 배출특성 비교와 그리고 침엽수림 외에 활엽수림에서 많이 배출되는 isoprene의 배출특성에 대한 연구도 자연적 VOCs의 배출특성을 연구하는 데에 무엇보다도 주요한 과제라고 생각된다.

## 참 고 문 헌

기상청 (1999), 기상월보, 기상청.  
김소영, 한진석, 김희강 (1998) 휘발성유기화합물의 주요 배출원의 배출물질 구성비에 관한 연구, 한국대

기환경학회지, 17(3), 233-240.

임업연구원 (1999), 임업통계연보 제29호, 산림청.

Alvaro Alvarado, E.C. Tuazon, S.M. Aschmann, R. Atkinson, and J. Arey (1998) Products of the gas-phase reactions of O (<sup>3</sup>P) atoms and O<sub>3</sub> with  $\alpha$ -pinene and 1, 2-dimethyl-1-cyclohexene.

Babara, Z., C.S. John, H. Gregory, W.G. Alan, and R.P. William (1996) Volatile organic compounds up C<sub>20</sub> emitted motor vehicles: measurement methods, Amos. Environ., 30(12), 2269-2286.

Dimitriades, B. (1981) The role of natural organics in photochemical air pollution. J. Air Pollut. Control Assoc. 31, 229-235.

Danelia Sabillon and Lazaro V. Cremades (2001) Diurnal and seasonal variation of monoterpene emission rates for two typical Mediterranean species (Pinus pinea and Quercus ilex) from field measurements-relationship with temperature and PAR, Amos. Environ., 35(2001), 4419-4431.

Evans, R.C., D.T. Tingey, M.L. Gumpertz, and W.F. Burns (1982) Estimates of isoprene and monoterpene emission rates in plants, Bot Gaz, 143(3), 304-310.

Guenther, A.B., P.R. Zimmerman, and P.C. Harley (1993) Isoprene and monoterpene variability: model evaluations and sensitivity analysis, J. of Geophysical Research, 96, 10799-10808.

Hrutford, B.F., S.M. Hopley, and R.I. Gara (1974) monoterpene in Sitka spruce; Within tree and seasonal variation, Phytochem., 13, 2167-2170.

Isidorov, V.A., I.G. Zenkevich, and B.V. Ioffe (1985) Volatile organic compounds in the atmospheric of forests, Atmos. Environ., 19, 1-8.

Jason, R.W. (1993) monoterpene emission from Scots pine and Norwegian spruce, J. of Geophysical Research 98, 2839-2850.

Kim, J.C. (2001) Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest, Amos. Environ., 35(19), 3279-3292

Kim, J.C. (2001) Development of novel sampling technique for natural VOC emissions, J. KOSAE, 17(E2), 3279-3292.

Lamb, B., A. Guenther, D. Gay, and H. Westberg (1987) A national inventory of biogenic hydrocarbin emission, Amos. Environ., 21, 1695-1705.

Monson, R.K., M.T., Lerdau, T.D. Sharkey, D.S. Schimel, and R. Fall (1995) Biological aspects of construc-

- ting volatile organic compound emission inventory, *Atmos. Environ.*, 29, 2989-3002.
- Rachel, A.S., S.C. Duckham, and C.N. Hewitt, Laboratory and field studies of biogenic volatile organic compound emissions from Sitka spruce (*Picea sitchensis* Bong.) in the United Kingdom. *J. Geophysical Research*, 101, D17, 22799-22806.
- Staudt, M. and G. Seufert (1995) Light-dependant emission of monoterpene by Holm Oak (*Quercus ilex* L.), *Naturwissenschaften* 82, 89-92.
- Tingey, D.T., D.P. Turner, and J.A. Wwber (1991) Trace gas emissions. Academic Press Inc., New York, p.94.
- Tingey, D.T., M. Manning, L.C. Grothaus, and W.F. Burns (1980) Influence of light and temperature on monoterpene emission from slash pine, *Plant Physiology* 65, 797-801
- Tingey, D.T. (1981) The effect of environmental factors on the emission of biogenic hydrocarbons from live Oak and Slash Pine. In: Bufalini, J.J., Arnts, R.R. (Eds.), *Atmospheric Biogenic Hydrocarbon*, Vol. 1. Emission. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI
- Zimmerman, P. (1979) Testing of hydrocarbon emissions from vegetation, leaf litter and aquatic surfaces, and development of a method for computing biogenic emission inventories. EPA-450-4-70-004, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC.