

碩士學位論文

제주도 산림 대기 내  
monoterpene의 분포특성



濟州大學校 大學院

環境工學科

李 惠 永

2008年 2月

# 제주도 산림 대기 내 monoterpene의 분포특성

指導教授 李 起 浩

李 惠 永

이 論文을 工學 碩士學位 論文으로 提出함

2007年 12月

李惠永의 工學 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 許 喆 九 印

委 員 甘 相 奎 印

委 員 李 起 浩 印

濟州大學校 大學院

2007年 12月

# The Distribution Characteristics of Monoterpene in the Atmosphere of Forests at Jeju Island

Hye-Yeong Lee

(Supervised by professor Ki-Ho Lee)

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement for  
the degree of Master of Engineering

2008. 2

This thesis has been examined and approved.

Thesis director, Chul-Goo Hu, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Sang-Kyu Kam, Prof. of Environmental Engineering

Thesis director, Ki-Ho Lee, Prof. of Environmental Engineering

*February, 2008*

Department of Environmental Engineering

GRADUATE SCHOOL

CHEJU NATIONAL UNIVERSITY

# 목 차

summary .....	viii
I 서론 .....	1
II 이론적 배경 .....	4
1. VOCs .....	4
2. BVOCs .....	14
III 연구방법 .....	23
1. 시료 채취지점 .....	23
2. 시료 채취방법 .....	24
3. 시료 분석방법 .....	27
IV 결과 및 고찰 .....	30
1. 제주도 산림 대기 내 BVOCs의 조성 .....	30
2. 지표특성에 따른 monoterpene의 분포 .....	38
3. 산림 내에서의 monoterpene 분포특성 .....	42
1) 높이에 따른 농도변화 .....	42
2) 하루 중 시간에 따른 농도변화 .....	45
3) 계절에 따른 농도변화 .....	52
V 결론 .....	59
VI 참고문헌 .....	61

# List of Figures

Fig. 1. Structural formula of VOCs. ....	4
Fig. 2. Reaction illustrating potential products arising from oxidation of isoprene by the OH radical. ....	9
Fig. 3. Structural formula of monoterpenes ....	17
Fig. 4. Four representative situations in which the BVOCs emission is constrained by different limitation. ....	19
Fig. 5. Factors driving BVOCs emissions and biological and physico-chemical processes affected by these emissions. ....	20
Fig. 6. The relationship between concentration of VOCs and relative humidity. ....	21
Fig. 7. Schematic of coupling of atmospheric CO <sub>2</sub> concentration, assimilation of carbon by vegetation productivity, emission of BVOCs and aerosol particle concentration with atmospheric temperature ....	22
Fig. 8. The location of sampling site. ....	24
Fig. 9. Sampler (a) and adsorption tube filled with Tenax TA (b). ....	25
Fig. 10. The scene of sampling site ....	26
Fig. 11. STS-25(Sequential Tube Sampler) ....	27
Fig. 12. GC/MS(Clarus 500, Perkin Elmer) ....	28
Fig. 13. ATIS (a) and Cleaning system for adsorption tube (b) ....	28
Fig. 14. Chromatogram showing the identities of BVOCs observed in broad leaved forest; (a) monoterpene and (b) Isoprene ....	31
Fig. 15. Concentrations of monoterpene components in the atmosphere of forest. ....	32
Fig. 16. Contribution ratio of monoterpene components in the atmosphere of forest. ....	34
Fig. 17(a). Relationship between monoterpene components at coniferous forest.	

.....	36
Fig. 17(b). Relationship between monoterpene components at broad leaved forest .....	37
Fig. 18. Comparison of monoterpene concentrations between the types of ground surfaces. ....	41
Fig. 19. Monoterpene concentration level according to the sampling height; (a) coniferous forest, (b) broad leaved forest .....	44
Fig. 20(a). Diurnal variations of monoterpene concentrations at coniferous forest .....	46
Fig. 20(b). Diurnal variations of monoterpene concentrations at broad leaved forest .....	47
Fig. 21. Diurnal variation of BVOCs emission rates of Scots pine .....	48
Fig. 22. Diurnal variation of monoterpene. ....	49
Fig. 23. Monthly variation of concentrations of monoterpene components. ....	53
Fig. 24. Ratio of diurnal concentration to nocturnal concentration. ....	55

# List of Tables

Table 1. VOCs regulated in Korea .....	6
Table 2. Advantages and disadvantages of canister sampling .....	11
Table 3. The properties of adsorbents .....	12
Table 4. Classification of terpene compounds .....	15
Table 5. Chemical characteristic of monoterpene .....	16
Table 6. Sampling site .....	24
Table 7. The height of sampling point .....	25
Table 8. Analytical conditions for ATD and GC/MS .....	29
Table 9. Ambient concentrations of monoterpene at various forest sites .....	39
Table 10. Contribution ratio of monoterpene in each sampling site .....	42
Table 11. Rate constants $k_{OH}$ and lifetimes at 298K and 760torr for selected organic compounds .....	50
Table 12. Comparison of monoterpene concentration between daytime and nighttime .....	51
Table 13. Calculated tropospheric lifetimes of monoterpenes with respect to hydroxyl radical, nitrate radical, and reactions .....	56
Table 14. Monthly variation of monoterpene concentration with meteorological condition .....	57

## Summary

Biogenic emissions from forest, crops and grasslands are now considered major compounds in photochemical processes, affecting the production of chemical oxidants, and possibly the formation of organic aerosols.

In Jeju Island, a forest is well preserved and trees and plant cover about half of the whole island. Population density and industrial activity in this area are very low. Therefore, the emissions of anthropogenic pollutants may be ignored. In this situations, the emissions of BVOCs may play a significant role in the atmospheric chemistry in this region. Nevertheless, no studies have been conducted to determine the characteristics of BVOCs emissions in this island.

The investigations presented in this study focus on how the concentrations of monoterpenes are distributed in the atmosphere of forest. For this purpose, field experiments are performed mainly at two different sites, one is coniferous forest and the other in broad leaved forest. Concentrations of BVOCs are measured in the forest atmosphere. Measurements of monoterpene concentration are taken at 1.5m, 9m and 15m(or 12m) above ground level. The forest canopy is situated between 11m and 14m above ground level in these sampling sites.

BVOCs are sampled on the absorption tubes, filled with 300mg Tenax TA. 24L air samples are taken at a rate of approximately 100mℓ/min with aid of a battery powered sampling pump. At the end of the sampling works the tubes are transported back to the laboratory for analysis with GC/MS.

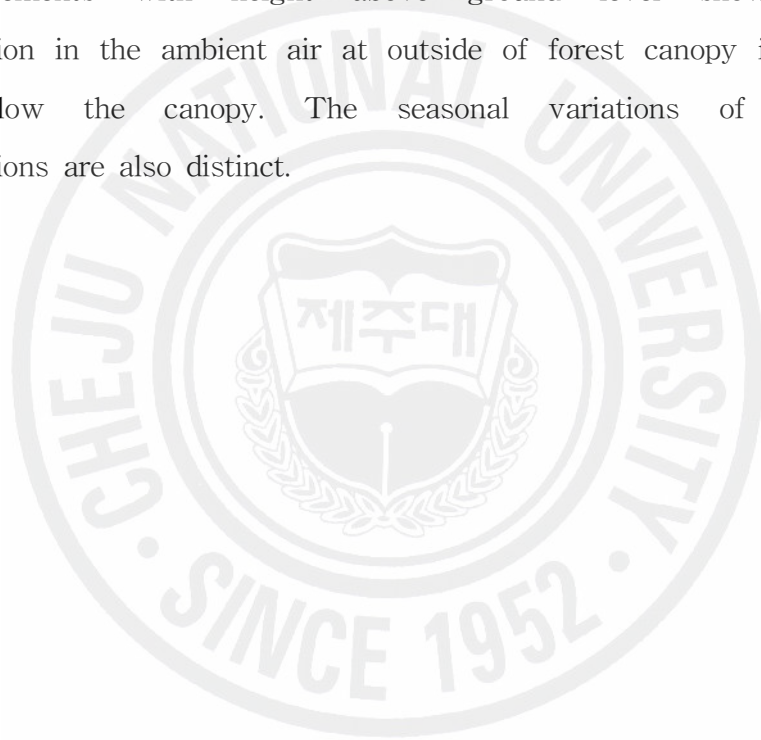
A number of BVOCs are identified in the atmosphere of the broad leaved forest. This shows that plant leaves emit a broad spectrum of organic compounds that typically play multiple roles in plant protection.



For the monoterpene identified in this study, a very distinct diurnal variation is observed. It can be clearly seen that there is an increase in the concentration of monoterpene species at night, regardless of the species of trees.

The monoterpene concentration of ambient air in the coniferous forest is about 2 times higher than that in the broad leaved forest. On the other hand, the concentration at Cheju National University located at rural area is very low and, at a city hall located at the downtown of Jeju city, not detected.

Measurements with height above ground level shows that the concentration in the ambient air at outside of forest canopy is lower than those below the canopy. The seasonal variations of monoterpene concentrations are also distinct.



## I 서론

휘발성 유기화합물 (VOCs, volatile organic compounds)이란 헨리상수가 0.01 이상이고, 증기압이  $10^{-2}$ kPa 이상인 물질을 말하는데, 이는 자동차 등으로부터 배출된 탄화수소 (hydrocarbon)가 대기 중에서 radical의 생성을 촉진시키고 질소산화물을 포함하는 광화학반응을 유도하여 2차 에어로졸 및 오존을 생성시키는 전구물질 (precursor)의 하나로 알려져 있다.<sup>1,2)</sup>

대기 중에는 다양한 VOCs가 존재하는데, 그 발생원에 따라 인위적인 VOCs (anthropogenic volatile organic compounds : AVOCs)와 자연적인 VOCs (natural volatile organic compounds : NVOCs)로 크게 나뉜다.<sup>1,3,4)</sup> 우리나라는 대기환경보전법에서 AVOCs의 종류를 탄화수소 중 석유화학제품·유기용제 그 밖의 물질로서 환경부장관이 관계 중앙행정기관의 장과 협의하여 고시하는 것으로 정의하고 있으며 37종의 물질이 규제대상으로 목록화 되어있다. NVOCs의 가장 큰 배출원은 식물인데, 식물에서 배출되는 것을 총칭하여 BVOCs (biogenic volatile organic compounds)라고도 한다.<sup>5,6)</sup> 이 물질은 원래 식물자체가 자기 자신의 스트레스를 해소시키고 자기 자신을 다른 여러 가지 환경적 조건으로부터 방어하기 위해 배출하는 물질인데, 이들 물질이 진정작용과 항균작용을 지니고 있을 뿐 아니라 스트레스 해소 등 인체의 건강에 유익하다고 알려지면서 삼림욕 물질이라고 불리기도 한다.<sup>6,7,8,9,10)</sup>

그러나 NVOCs도 대기화학적 측면에서 보면 AVOCs와 마찬가지로 광화학반응의 전구물질로서 작용하게 된다. NVOCs 물질 중 monoterpene은 OH radical과의 반응상수가 매우 크고, blue haze나 에어로졸의 형성 등과 같은 대기화학반응뿐 아니라 비도시 지역의 산성침적에 기여하는 유기산의 생성 등에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.<sup>11)</sup> AVOCs에 관한 배출량 저감대책과 제어방법들은 연구되고 있으며, 우리나라에서도 최근, 수도권 대기환경개선을 위한 수도권대기질 특별법이 시행되었고 또한 전국 주요 지역에 대한 대기환경규제지역 지정 등을 통한 AVOCs 규제를 강화하고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 전 지구적으로 보면, VOCs는

대도시 등에서 배출되어 나오는 AVOCs보다는 산림이나 식물 등에서 배출되는 NVOCs가 약 7배 정도 더 많다고 보고되어 있다.<sup>12)</sup>

그럼에도 불구하고 NVOCs의 중요성에 대해서는 1970년대부터 나무, 초원, 식물 등의 식생에서 isoprene, monoterpene 등의 화합물이 배출된다는 사실이 알려진 후에야 인식되기 시작하였다.<sup>13)</sup> 외국의 경우 NVOCs와 관련된 연구가 많이 진행되어 왔으나,<sup>7,14,15,16)</sup> 우리나라의 경우 인위적 배출원에 관한 연구는 이 등<sup>17)</sup>, 백 등<sup>18)</sup>, 김<sup>1)</sup>, 김 등<sup>2)</sup>에 의해서 많이 이루어졌으나, 아직 자연발생 배출원에 대한 연구는 미흡한 실정이다.<sup>19)</sup>

우리나라는 전 국토의 64.2%인 6,394,000ha가 산림으로 가장 많은 부분을 차지하고 있으며, 침엽수림이 전체 산림의 2,699,000ha로 42.3%, 활엽수림이 1,659,000ha로 25.9%, 혼합림이 1,875,000ha로 29.3%를 차지하고 있다.<sup>20)</sup> 이처럼 산림면적이 많은 우리나라에서도 산림에서 배출되는 BVOCs의 영향에 대한 연구가 조속히 이루어져야 할 것으로 판단된다.

NVOCs에 대한 우리나라의 연구를 살펴보면, 침엽수에서 배출되는 monoterpene 구성에 관한 연구<sup>21)</sup>, 산림에서의 AVOCs와 BVOCs의 농도 비교에 대한 연구<sup>11)</sup>, 침엽수로부터 발생하는 배출속도 및 농도에 관한 연구<sup>1,4)</sup>, BVOCs 배출특성 및 대기환경에 미치는 영향에 대한 연구<sup>22)</sup>, 대구지역 수목림의 BVOCs 배출량이 오존에 미치는 영향에 관한 모델링에 대한 연구<sup>23)</sup> 등 채취 및 분석 그리고 모델링을 통한 연구가 시도되고 있다.

제주도의 경우 전체 면적 1,850,000ha 중 산림지역이 절반 정도인 90,661ha를 차지하고 있다.<sup>20)</sup> 제주지역은 특히 인위적인 오염물질의 배출이 극히 적음에도 불구하고 대기 중에서 VOCs가 전구물질로 작용하는 것으로 알려진 O<sub>3</sub>의 평균농도는 타 지역에 비해서 비교적 높은 값을 보이고 있다. 그리고 제주도는 이제까지 우리나라에서 BVOCs가 측정되어진 지역과는 달리 해양의 영향을 많이 받는 섬지역이고, 산림 보존이 양호하여 NVOCs의 배출량이 AVOCs의 배출량에 비해 훨씬 클 것으로 판단된다.

이러한 상황으로 미루어 볼 때, 제주도에서는 대기화학적 측면에서 BVOCs의 유효성이 클 것으로 판단된다. 그렇지만 아직까지 제주도에서 BVOCs에 관한 연구는 시도된 적이 없다.

이에 본 연구에서는 바다로 둘러싸여 해양의 영향을 받는 제주도에서의 산림 대기 중 BVOCs의 물질 중 가장 대표적인 물질로 알려진 monoterpene 물질을 대상으로 시·공간적 농도 분포 특성을 파악하고자 하였다. 이를 위해서 지상 높이에 따른 monoterpene의 농도변화를 파악함과 동시에 시간과 계절에 따른 monoterpene 농도변화를 파악하였다.



## II 이론적 배경

### 1. VOCs

#### 1) VOCs의 정의와 특징

휘발성 유기화합물 (VOCs, volatile organic compounds)은 헨리상수가 0.01이상이고 증기압이  $10^{-2}$ kPa 이상인 유기화합물질을 말하는데, 탄소와 수소로 구성된 탄화수소류와 할로젠화탄화수소, 질소나 황 함유 탄화수소 등 상온, 상압에서 기체 상태로 존재 할 수 있는 모든 유기성 물질을 통칭한다.<sup>24)</sup> 이 물질은 1954년 LA smog 사건이 일어나면서 자동차 등으로부터 배출된 탄화수소 (hydrocarbon)가 대기 중에서 radical의 생성을 촉진시키고 질소산화물을 포함하는 광화학반응을 유도하여 2차 에어로졸 및 오존을 생성시키는 전구물질 (precursor)의 하나로 알려져 있다.<sup>1,2)</sup>

대기 중에는 인위적, 자연적 발생원으로부터 다양한 종류의 VOCs가 배출되고 있다.<sup>3)</sup> VOCs는 인위적인 발생원으로부터 발생하는 AVOCs와 식생에서 배출되는 NVOCs 또는 BVOCs로 나눌 수 있다.<sup>1,4)</sup>

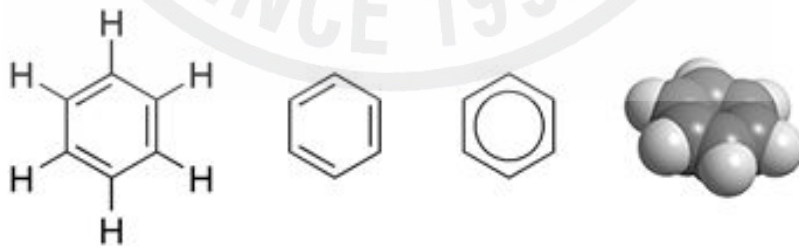


Fig. 1. Structural formula of VOCs.

대체적으로 사람들에게 새집증후군의 원인물질로 잘 알려져 있는 벤젠 (benzene)이나 포름알데히드 (formaldehyde), 다이옥신 등이 AVOCs에 속한다.

이러한 AVOCs는 BTEX형 VOC가 일반적인데 BTEX형 VOC에는 benzene, toluene, ethylbenzene, p-xylene, o-xylene, hexane 등이 여기에 속한다.<sup>1)</sup>

그러나 사실 VOCs는 수많은 화합물을 총칭하는 말로 발생원이 다양하여 그 범주를 정하기가 쉽지 않다. 그로 인해 미국 EPA에서는 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산, 금속성 탄산염 및 탄산암모늄을 제외한 탄소화합물로서, 대기 중에서 태양 광선에 의해 질소산화물과 광화학적 산화반응을 일으켜 지표면의 오존농도를 증가시켜 smog현상을 일으키는 유기화합물이라고 정의하고 있다. 여기에는 광화학 반응성이 에탄보다 큰 벤젠, 톨루엔, 프로판, 부탄, 헥산 등 318종의 물질, 그리고 이들 물질이 포함된 진증기압 (true vapor pressure : TVP)이 1.5 psi 이상인 석유화학제품 및 유기용제 등이 포함되고 있다. 단, 메탄, 에탄, 메틸클로라이드, 메틸클로르포름, 클로르플로르탄소류 및 퍼플로르탄소류 등 광화학반응성이 낮은 화합물은 제외시키고 있다.

그리고 일본의 탄화수소류 대책 지도지침에서는 탄화수소는 탄소화합물 중 다음에 열거한 유기화합물 또는 유기화합물만으로 생성된 혼합물로서, ① 원유, 가솔린, 나프타 및 항공터빈연료유 4호, ② ①이외의 물질로서 단일물질은 녹는점이 1기압에서 150℃이하인 물질, 혼합물질은 1기압에서 5% 유출점이 150℃이하인 물질, 단, 일산화탄소, 이산화탄소, 탄산 및 그 염류, 메탄, 에탄, 트리클로로에탄, 트리플로르에탄 등 광화학반응이 없는 물질은 제외하고 있다.

유럽의 VOC Control Directive 93/64/EC 에서는 레이드 증기압 (reid vapor pressure : RVP)이 27.65kPa (4.01psi) 이상인 석유류제품 (첨가제 유무의 무관)으로 액화석유가스는 제외시킨다.<sup>25)</sup>

Table 1은 우리나라에서 규제하고 있는 VOCs 화합물을 나타낸 것이다.<sup>26)</sup>



Table 1. VOCs regulated in Korea

Acetaldehyde	Diethylamine	Trichloroethylene
Acetylene	Dimethylamine	gasoline
Acetylene Dichloride	Ethylene	Naphtha
Acrolein	Formaldehyde	Crude oil
Acrylonitrile	n-hexane	Acetic acid
Benzene	Isopropyl alcohol	Ethyl Benzene
1,3-Butadiene	Methanol	Nitro Benzene
Butane	Methyl Ethyl Ketone	Toluene
1-Butene, 2-Butene	Methylene Chloride	Tetrachloroethylene
Carbon Tetrachloride	M T B E ( M e t h y l Teriary Butyl Ether)	Xylene
Chloroform	Propylene	Styrene
Cyclohexane	Propylene Oxide	
1,2-dichloroethane	1,1,1-trichloroethane	

이러한 AVOC 중에서 대기 중에 주로 존재하는 물질들을 살펴보면, toluene (16%), isobutane (14%), acetylene (14%), propane (12%), ethane (11%), butane (9%) 등을 들 수 있는데, 이를 보면 분자량이 큰 방향족계열화합물보다 C<sub>4</sub>이하의 물질들이 비교적 발생원에서 비교적 휘발되기 쉬운 성분으로 구성되어 있음을 알 수 있다.<sup>24)</sup>

이러한 VOCs는 대개 페인트, 라카, 페인트 스트리퍼 등의 유기용제와 세탁클리닝제품, 살충제, 건설재, 가구, 사무실 복사 및 프린트 용지, 공예 및 미술재료, 접착제, 보드마카, 필름용액 등의 생활제품에서 배출된다.<sup>27)</sup> 또한 자동차의 휘발유의 증발과 같은 이동오염원이 있고, 산업공정이나 농축산업 등과 같은 배출시설이 있다.

대표적인 AVOCs 중 하나인 benzene은 방향족 탄화수소로서 이중결합에 6각

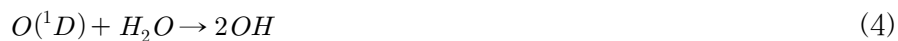
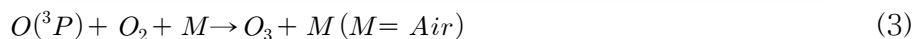
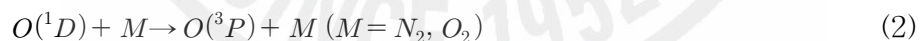
형 모양을 하고 있으며 분자식은 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>이며, 배출원이 다양하고 도심의 경우 주로 자동차 배출가스, 가솔린 증발 등의 형태로 배출된다.<sup>1)</sup> toluene은 methyl benzene이라고도 하며, benzene의 수소원자 하나가 -methyl로 치환된 화합물로서 도료의 용제에 사용되고, 자동차 배출가스, 연소, 석유정제 및 석유화학 공장 등의 저장 탱크, 페인트 및 접착제 등에서 주로 배출되고 독성이 강한 화합물이다.<sup>28)</sup> 이러한 방향족계열의 화합물인 경우 온도의 영향에 의해서 증발되는 정도가 상대적으로 다른 물질에 비해 적기 때문에 증발가스 중의 조성비가 낮다.<sup>24)</sup>

VOCs는 토양과 지하수를 오염시키고 대기오염에 기여한다. 그리고 VOCs는 온난화에도 큰 영향을 미치고, benzene, toluene, xylene 등은 노출되면 암을 일으키고, 백혈병의 원인으로 짐작되고 있다. 또한 1,3 butadiene과 같은 물질은 그 자체보다 다른 물질과 결합하여 독성을 나타낸다.<sup>27)</sup>

## 2) VOCs 광화학 메커니즘

### ① 광화학 메커니즘

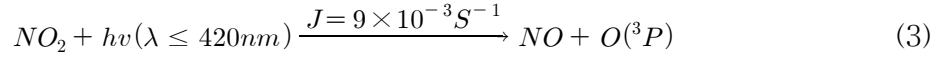
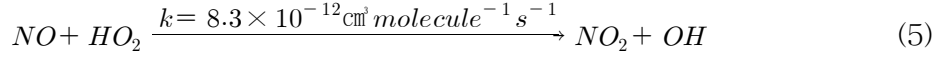
성층권에 존재하는 오존은 320nm이하의 단파복사를 흡수하지만, 대류권에 존재하는 오존은 335nm이하의 파장에 의해 hydroxyl radical 등을 생성시킨다.<sup>30)</sup>



VOCs는 이렇게 생성된 대기 중의 hydroxyl radical, nitrate radical 등과 반응하여 대류권에서 오존을 생성한다. 일반적으로 연료의 연소에 의해 발생하는 NO가 존재하게 되면 광화학 2차 오염물질을 생성한다.<sup>29,30)</sup> 광분해를 통해 NO를



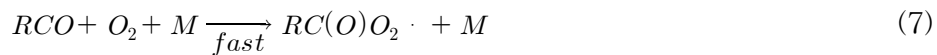
NO<sub>2</sub>로 산화시키는데 주요 역할을 하는 HO<sub>2</sub>는 주로 OH radical에 의한 VOC의 산화과정 또는 광분해 과정에서 생성된다.<sup>24)</sup>



여기서 O(<sup>3</sup>P)는 바닥상태의 산소원자를 의미하며, J는 NO<sub>2</sub>의 광분해율, M은 대기 중 존재하는 불활성 기체(주로 N<sub>2</sub> 또는 O<sub>2</sub>)를 말한다. 대류권에서의 오존 생성은 NO<sub>2</sub>의 광분해로부터 시작된다고 볼 수 있다.<sup>24)</sup> 즉, 오존의 생성 및 농도를 유지시키는데 VOC와 NO<sub>x</sub>가 결정적인 역할을 한다고 할 수 있다. 이러한 OH radical은 Fig. 2에서 보여지는 것과 같이 isoprene과 같은 많은 hydrocarbons (RH)와 다시 반응하여 alkyl peroxy radical (RO<sub>2</sub>·)를 생성한다.



그리고 이러한 OH radical은 다시 aldehydes (RCHO)와 반응하여 acyl (RCO·)와 acyl peroxy (RC(O)O<sub>2</sub>·)를 생성한다.<sup>29)</sup>



이렇게 생성된 peroxy radical은 NO와 재빠르게 반응하여 NO<sub>2</sub>와 또 다른 free radical을 만들어 낸다.



VOC는 OH radical과의 반응을 통해 생성된 alkyl peroxy radical (RO<sub>2</sub>·), hydroxy radical (HO<sub>2</sub>·)는 오존(O<sub>3</sub>)의 소멸을 억제하면서 NO<sub>2</sub>를 생성시킴으로써 오존 농도를 증가시킨다.<sup>29)</sup>

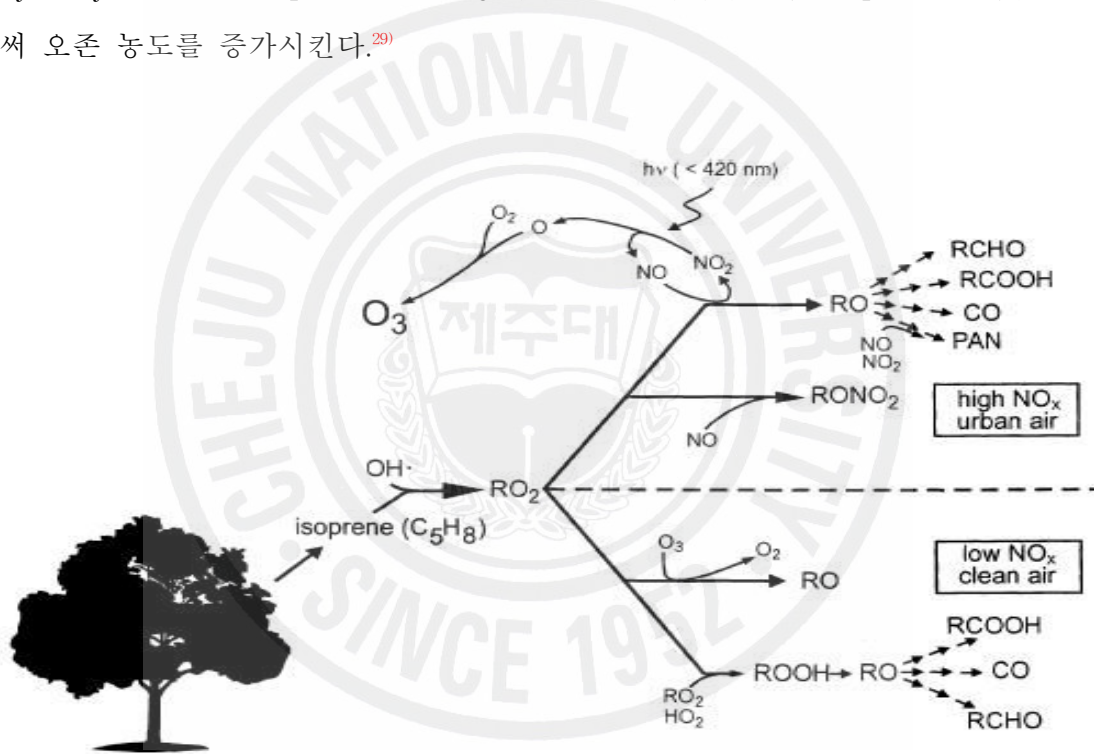


Fig. 2. Reaction illustrating potential products arising from oxidation of isoprene by the OH radical.<sup>6)</sup>

사실, 공기 중에는 VOC와 NO<sub>x</sub>가 함께 존재하는데 OH radical은 VOC보다는 NO<sub>x</sub>와 약 5.5배 더 빨리 반응하기 때문에 NO<sub>x</sub>가 VOC보다 더 빨리 고갈되어진다. 그러면 VOC/NO<sub>x</sub>의 비가 증가되어진다. 오존농도는 VOCs/NO<sub>x</sub>의 비와 VOCs의 성분조성에 일차적으로 의존하는데, VOC/NO<sub>x</sub>가 낮은 경우에는 NO<sub>x</sub>의

농도가 낮아지면 오존의 농도는 증가하고, VOC/NO<sub>x</sub>가 높은 경우에는 VOCs의 농도가 낮아지면 오존의 농도가 증가하는 경향을 보인다.<sup>31)</sup>

## ② 광화학오존생성능력

휘발성유기화합물은 대기 중에서 그 종류에 따라서 오존을 생성하는 정도가 모두 다 다른데 이러한 광화학 반응성의 정도를 광화학오존생성능력(photochemical ozone creation potential, POCP)이라 한다.<sup>31)</sup> 광화학오존생성반응은 ethylene을 기준물질로 하여 (POCP=100) 계산된다.<sup>32)</sup>

$$POCP = \frac{\text{Ozone increment with the hydrocarbon}}{\text{Ozone increment with the ethylene}} \times 100$$

1,2,4-trimethylbenzen의 POCP가 120으로 가장 높은 값을 나타내고 대부분 올레핀계열의 탄화수소와 방향족 탄화수소의 POCP가 높은 값을 나타낸다. 반대로, 할로젠화탄화수소의 POCP가 낮은 값을 나타내는데, 그 중에서도 benzaldehyde는 다른 VOCs와는 달리 NO<sub>x</sub>와 반응하여 peroxybenzoyl nitrate을 형성하는데 이것은 질소산화물과 반응하여 오존생성을 억제시키는 물질로서 광화학오존생성지수가 -35로 낮게 나타난다.<sup>31)</sup>

## 3) VOCs 포집방법

### ① Canister에 의한 VOCs 포집방법

대기 중에서 VOCs는 통상 10 ppb미만의 미량으로 존재하고 있으므로 이를 표면이 거친 일반 실린더 용기에 포집하면 용기내부 표면과의 반응이나 흡착으로 인해 이를 안정하게 오래 보관하기 어렵다. 또한, 일반 비닐백은 재질 자체가 유기가스 성분에 친화력을 가지고 있어 저농도의 VOCs포집에는 적합하지 않다. Tedlar bag은 일반 비닐백과는 달리 비교적 안정한 표면을 지니고는 있지만 canister에 비해 떨어진다.<sup>24)</sup>

따라서 미국 EPA의 환경오염공정시험법인 TO-14에서는 일반 대기 중 VOCs의 포집방법으로 canister와 같은 적정 용기를 이용하도록 하고 있다. 그 중 가장 많이 상용화된 것은 stainless steel canister로서는 미국 워싱턴 주립대

학에서 Rasmussen 박사가 장기간에 걸쳐 미량가스의 배경농도를 평가하기 위해 실시한 연구에서 개발되었다.<sup>33)</sup> 여기서 사용된 용기는 용기의 표면을 매끄럽게 연마하여 니켈크롬으로 코팅을 한 것으로 SUMMA canister라고 불린다. 일반적으로 이 같은 포집법은 비극성 물질을 대상으로 사용되며 VOCs가 이 canister 안에서는 약 7일간은 안정한 것으로 알려져 있다. Canister의 안정성 문제에서 용기 내부 벽면의 흡착으로 인한 시료의 손실은 canister sampling에 있어서 가장 큰 단점인데 포집대상물의 극성과 휘발성, 수분 및 포집물질의 농도에 따라 그 영향 정도가 다르다.

현재까지 PTFE나 알루미늄과 같은 여러 가지 재질이 이용되었으나, stainless steel이 VOCs 포집에 가장 안정한 용기로 알려졌다. 공기 중에서 canister를 이용하여 VOCs를 포집할 때 다른 종류의 포집방법과 비교하여 Table 2와 같은 장·단점을 가진다.<sup>33)</sup>

Table 2. Advantages and disadvantages of canister sampling

Advantages	Disadvantages
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ No breakthrough of target compounds</li> <li>○ Relatively ease to take grab samples</li> <li>○ No artifacts</li> <li>○ No thermal desorption needed</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Easy to be contaminated</li> <li>○ Significant initial cost</li> <li>○ Not generally applicable to polar VOC</li> <li>○ Limited sample volume compared to sorbents sampling</li> <li>○ Controlled storage conditions of temperature, pressure and RH are required</li> <li>○ Bulky compared to sorbent tubes</li> <li>○ The sampling procedure is hard to automate</li> </ul>

## ② 흡착튜브를 이용한 VOCs 포집방법

흡착튜브를 이용하여 포집하는 방법은 유리나 stainless steel로 만들어진 관

에 입상흡착제를 충전시킨 흡착튜브에 펌프를 이용하여 공기를 흡입시켜 공기 중에 포집된 VOCs를 흡착제에 흡착시켜 포집하는 방법 (active sampling)과 오염물질의 농도구배에 따른 확산성을 이용하는 diffusive sampling으로 구분된다.

Active sampling은 상대적으로 농도 단위를 비교적 쉽게 산출할 수 있다. 이 방법은 흡착튜브를 이용하여 채취하는데, 채취시 일정량의 공기시료를 튜브에 주입하여야만 재현성 있는 정확한 분석이 가능하다. 그러므로 정확한 유량을 유지할 수 있는 펌프가 필요하고 시료 채취과정에서 공기 중의 먼지나 수분으로 인한 유속의 변화가 없어야 한다. VOCs의 흡착은 흡착제 종류에 따라 흡착정도가 크게 다르므로 측정 전에 반드시 breakthrough volume이나 safe sampling volume을 감안하여 흡착과정 중 시료 손실이 일어나지 않도록 하여야 한다.

이런 VOCs 흡착제의 종류는 포집대상물의 휘발성에 따라 강한 흡착제와 약한 흡착제로 나누어지며 또한, 재질에 따라 고분자 흡착제와 카본계 흡착제로 분류하기도 한다. 일반적으로 흡착제로서는 Tenax, carbotrap, carbosieve 등이 많이 사용되고 있으며, 이들의 흡착 상태 또는 성능을 Table 3에 나타냈다.

Table 3. The properties of adsorbents

	optimum Temp(°C).	maximum Temp(°C).	desorption Temp(°C).	available compounds
Tenax TA	320	350	300	C <sub>7</sub> ~C <sub>26</sub>
Tenax GR	320	350	300	C <sub>7</sub> ~C <sub>30</sub>
carbotrap B	350	400	330	C <sub>5</sub> ~C <sub>12</sub>
carbosieve SIII	350	400	330	C <sub>2</sub> ~C <sub>6</sub>

여기서 Tenax의 경우 흡착효율은 다른 흡착제에 비해 다소 떨어지지만, 열에 대해 비교적 높은 안정성을 지니고 있으며, 포집 대상물질의 범위도 비교적 넓다 (C<sub>5</sub>~C<sub>26</sub>). 특히 이의 장점은 물과의 친화력이 낮아서 분석시에 대기 중 수분의 영향을 크게 줄일 수 있는 장점이 있다. 흡착제의 크기를 보통 60~80mesh를 사용함으로써 시료 포집시 유속에 제약을 주지 않고 포집을 원활하게 할 수 있다.



Carbotrap은 열적으로 흡착능력을 개선시켜 유기물에 대해 친화성을 증가시킨 카본계 흡착제의 하나로써, 보통 20/40 mesh의 크기로 사용되므로 압력의 손실이 적으며 물에 대해 소수성을 지녀 습도가 높은 환경에서도 사용 가능하다. C<sub>4</sub>~C<sub>14</sub>의 중·고온 비점(100℃~400℃) 물질의 포집에는 Tenax, carbotrap 등이 주로 이용되고 있다. 탈착력은 좋으나 흡착력이 떨어지는 Tenax 등과 흡착력은 뛰어나지만 탈착이 어려운 cabosieve 등을 동시에 사용하는 것이 효과적인 것으로 알려져 있다.<sup>34)</sup> 또한 반복 사용할 경우 Tenax는 흡착용량이 감소되지만, cabotrap은 거의 감소되지 않는 것으로 알려져 있다.<sup>35)</sup> Tenax와 cabotrap을 비교하면 Tenax는 파과 (breakthrough)에 의한 손실이 문제가 되며, cabotrap은 활성점에서의 반응이 큰 단점으로 지적되고 있다.

물질의 확산과 침투라는 두 원리에 기초한 passive sampler는 전반부에는 확산에 대한 경계물과 포집, 흡착을 위한 매개물로 이루어져있고, 끝부분은 물과 흡착 폐이퍼나 흡착수지를 포함해서 포집물질에 대한 강한 친화력을 가진 물질들로 구성되어 있다. 이들 샘플러들은 대기 중의 수분에 많은 영향을 받으며 특히 membrane 계통의 샘플러들은 포집하려는 분석대상물에 대하여 표준대기 상에서의 정확한 보정을 필요로 한다.

이렇게 흡착한 시료의 분석이 끝나면, 흡착된 시료의 탈착과정이 반드시 필요하다. 흡착제의 탈착방법으로는 용매 추출법과 탈착법이 주로 이용되고 있다. 용매 추출법은 시료의 탈착에 극성 혹은 비극성의 용매를 사용하며 주로 작업장 환경과 같이 특정 환경에서는 이용할 수 있으나, VOCs의 농도가 ppb수준의 저농도인 일반 대기환경 중에서는 부적합하다. 이와 달리, 열탈착법은 분석감도가 뛰어나 일반대기 환경 중에서 저농도로 존재하는 VOCs 분석에 이용할 수 있고, 탈착과정의 자동화가 쉽고 흡착튜브의 탈착효율을 쉽게 확인할 수 있다. 그러나 열탈착법을 사용할 때는 사용흡착제와 분석물질의 열에 대한 안정성을 고려해야 하며 열에 대해 불안정하거나 강한 반응성을 가졌을 경우 시료 손실이 발생할 수 있다.<sup>24)</sup>

### ③ On-line 측정법

이 방법은 도입부에 일정 형태의 저온응축장치를 갖춘 GC를 사용함으로써 공기를 직접 포집하여 포집현장에서 바로 분석하는 방법으로 비교적 최근에 계

발되어진 방법이다. 이 방법은 시료의 저장이 필요 없고 포집 즉시 분석이 가능하지만, 포집장소에 분석기계와 같은 장비시설이 있어야 한다는 단점이 있다. 그래서 다양한 실험에 이용되지 못하지만 지속적인 배경농도의 모니터링에는 측정 장소를 마련하여 운영하면 좋다. 또한, 이동측정차량을 이용한 현장조사에 많이 이용되고 있다.<sup>33)</sup>

## 2. BVOCs

이러한 VOCs는 다양한 발생원에서 배출되고 있는데 이러한 물질 가운데 자연식생에서 배출되는 것을 BVOCs라고 한다. BVOCs는 isoprene, monoterpene, Other Reactive VOCs (ORVOCs, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>O<sub>z</sub>), Other VOCs (OVOCs)로 나뉠 수 있다.<sup>36)</sup>

이러한 물질들은 일반인들에게는 삼림욕으로 알려져 있는 물질로서 나뭇가지나 잎을 자르거나 비비면 식물마다 특유의 냄새가 발산되는 것을 느끼는데, 이것은 꽃, 줄기, 열매 등 식물 특정 부위에 다량으로 존재하는 정유(essential oils)라는 물질이 발산되는 것이다.<sup>9)</sup> 이러한 물질은 피톤치드 (phyton cide)라고 한다. 피톤치드는 러시아어로 phyton은 "식물", cide는 "다른 식물을 죽이다" 라는 뜻으로 식물 자신이 다른 각종 병원균과 해충, 곰팡이들의 공격으로부터 스스로 보호하기 위하여 배출해내는 방향성 물질로 여기에는 독소저해물질, 성장촉진물질 등이 함유되어있다. 자기 자신을 방어하기 위해 배출되므로 그로 인해 진정작용과 항균작용을 더불어 함으로 인해서 사람들에게 삼림욕물질로 스트레스 해소 및 항균 작용에 도움이 되는 물질로 알려져 있다.<sup>8,9,10)</sup>

### 1) isoprene

BVOCs 중에서 isoprene과 monoterpene이 가장 많은 부분을 차지하는데, isoprene은  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ 의 구조식을 가지는 화합물로, 2-methyl-1,3-butadiene이라고도 한다. 밀도는 0.68정도로 물보다 아주 가벼운 물질로 알코올

등에 잘 녹으며 끓는점은 34℃, 녹는점은 -145.95℃이다.

Isoprene은 식물의 잎 안에 저장시키지 않고 엽록소를 통해서 직접 배출되기 때문에 빛과 온도에 가장 민감한 물질이다. 그래서 식물에서 isoprene 배출에 가장 적당한 온도는 40℃이고, **배출 비율과 충분치 못한 빛의 양 등으로 isoprene 배출량을 예측할 수 있다.**<sup>37)</sup> 이 물질은 계절에 따른 변화량의 차이도 큰데, Allison 등<sup>36)</sup>에 의하면, 1월에 40%감소, 7월에 20%증가, 4월과 10월에 각각 20%씩 감소된 것을 알 수 있다.

## 2) terpene

식물의 정유 성분은 주로 terpene으로 이루어져 있는데 그 작용기에 따라 alcohol, aldehyde, ketone, ether, ester, acid, axide 등으로 나눌 수 있다.<sup>38)</sup> 이러한 물질은 편백나무, 잣나무, 소나무 등의 침엽수에 많이 함유되어 있는데, 향기 좋은 방향성, 살균 살충성, 어떤 것들은 독특한 치료효과도 지니고 있으며 나무에서 분비되는 terpene 성분들은 휘발성으로 공기 중에 섞여 있다. 즉, 우리가 흔히 말하는 “삼림욕”에 해당되는 물질로서, 솔잎 추출물 등 소나무에 관련된 삼림욕 물질이 많은 이유는 이러한 terpene성분이 침엽수에서 많이 배출되기 때문이다.<sup>4,19)</sup>

terpene 물질의 분자식은  $(C_5H_8)_n$ 으로 isoprene의 단위구조를 기본구조로 가지고 있는데 isoprene의 단위구조를 몇 개 가지고 있느냐에 따라서 Table 4와 같이 분류할 수 있다.

Table 4. Classification of terpene compounds

class	number of isoprene unit
hemiterpene	1(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>
monoterpenes	2(C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )
sesquiterpenes	3(C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> )
diterpenes	4(C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> )
triterpenes	6(C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> )
tetraterpenes	8(C <sub>40</sub> H <sub>64</sub> )
polyterpenes	>10(C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> ) <sub>n</sub>

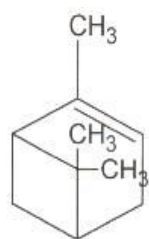


산림에서 배출되는 monoterpenes은 주로  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene,  $\alpha$ -terpinene,  $\gamma$ -terpinene, camphene,  $\delta^3$ -carene,  $\alpha$ -phellandrene,  $\beta$ -phellandrene, myrcene, sabinene, p-cymene 등이 있다.<sup>4,21,39)</sup> monoterpene은 isoprene과 달리, 잎에서 직접 배출되는 것이 아니라, 잎 표면에 기공에서 만들어져 저장되었다가 배출되는 것으로 배출량은 isoprene에 비해 기상인자와 빛에 의한 영향은 거의 없고 온도에만 민감하게 반응한다.<sup>40)</sup> 그래서 잎 표면을 덮었을 때 isoprene의 배출량은 줄어들지만, monoterpene의 배출량은 변화가 없고, 줄어든다 하더라도 그 양이 isoprene에 비해 적다.<sup>36)</sup>

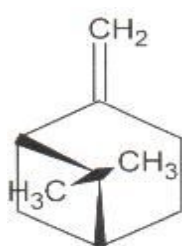
이러한 terpene은 반응성이 매우 좋고, 체류시간이 짧아 대기 내 잔류시간은 수 시간 정도로 짧기 때문에 발생원으로부터 멀리까지 수송, 확산되지 못하여 국부적으로 그 근처에서만 나타난다. 이러한 terpene 중 대표적인 물질인 monoterpene의 종류와 특성을 Table 5에 나타냈다. Table 5에 나타낸 물질들은 서로 이성질체로서 p-cymene을 제외한 나머지 물질들은 분자량이  $C_{10}H_{16}$ 로 136.24g 으로 같다. 그러나 그 구조가 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 달라서 각각의 물질 특성은 조금씩 다른 것을 볼 수 있다.

Table 5. Chemical characteristic of monoterpene

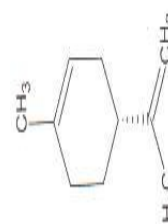
components	chemical formula	molecular weight	boiling point	melting point	density
$\alpha$ -pinene	$C_{10}H_{16}$	136.24	155~156	-62.0	0.858
$\beta$ -pinene	$C_{10}H_{16}$	136.24	164~165	-61.0	0.865
d-limonene	$C_{10}H_{16}$	136.24	175~176	-95.2	0.840
$\alpha$ -terpinene	$C_{10}H_{16}$	136.24	173.5~174.8	60~61	0.838
$\gamma$ -terpinene	$C_{10}H_{16}$	136.24	183		0.853
camphene	$C_{10}H_{16}$	136.24	159	51~52	0.910
$\delta^3$ -carene	$C_{10}H_{16}$	136.24	168~169		0.867
$\alpha$ -phellandrene	$C_{10}H_{16}$	136.24	171~172	125~126	0.846
$\beta$ -phellandrene	$C_{10}H_{16}$	136.24	171~172	125~126	0.850
myrcene	$C_{10}H_{16}$	136.24	165		0.794
sabinene	$C_{10}H_{16}$	136.24	163~164		0.844
p-cymene	$C_{10}H_{14}$	134.21	177	-68	0.857



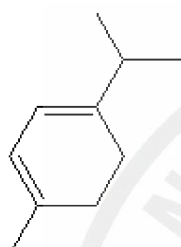
$\alpha$ -pinene



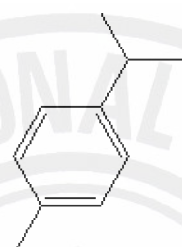
$\beta$ -pinene



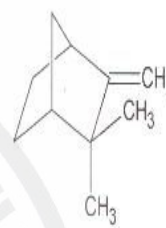
d-limonene



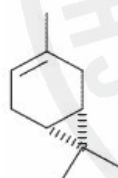
$\alpha$ -terpinene



$\gamma$ -terpinene



camphene



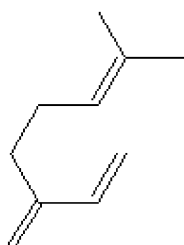
$\delta^3$ -carene



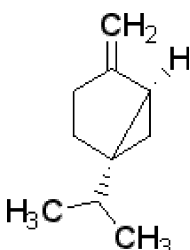
$\alpha$ -phellandrene



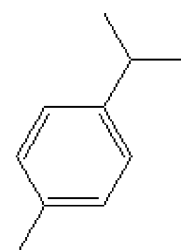
$\beta$ -phellandrene



myrcene



sabinene



p-cymene

Fig. 3. Structural formula of monoterpenes.

### 3) BVOCs의 영향

식생에서 배출되는 BVOCs는 수목에 존재하는 휘발성 성분인 정유로 식물의 2차 대사물질로써 다양한 생리활성을 가지고 있어 혈중 콜레스테롤 농도를 저하시키고, 진정효과를 지닌다.<sup>38)</sup> 또한 식생에서 배출되는 BVOCs의 물질들은 주로 isoprene, terpene 등으로 O<sub>3</sub>, OH radical, nitrate radical과의 반응성이 매우 높고 lifetime이 짧아, 인위적인 VOCs보다 더 빠르게 대기 중에서 광화학산화반응을 하여 대류권 오존과 blue haze를 형성하고 생성된 산화성 물질들이 응축핵으로 존재하여 2차 유기에어로졸 (SOA, secondary organic aerosols)을 생성하기도 한다.<sup>1,2)</sup> 그리고 BVOCs는 비도시 지역의 산성침적에 기여하는 유기산의 생성에 기여할 뿐 아니라 오염물질이 거의 없는 다른 물질에 비해 오존의 농도를 높일 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>41)</sup>

### 4) BVOCs 배출에의 영향인자

BVOCs는 식물 등 식생에 의해서 배출되는 것으로 기상요소 등 환경적인 요소에 의해 배출 상태가 달라진다.

#### (1) light and temperature

BVOCs의 배출을 제약하는 인자들로서는 생리적 인자들 또는 물리·화학적 인자들을 생각할 수 있는데 생리적 제약요인은 VOCs 전구물질의 효용성과 속도지배 효소의 최대 활동도를 결정하는 반면 물리·화학적 인자들은 휘발정도 (volatility), 일 속 유기화합물의 세 상 (phase)간의 확산 (diffusion), 그리고 잎-대기 경계에서 가스상 확산을 제약하고 있다. 이처럼 다른 제한조건에 의해서 VOCs 배출이 제약을 받고 있는 4가지 대표적인 상황을 Fig. 4에서 보여주고 있다. 그림에서 보면 중간생성물인 전구물질의 생산은 물질 A1이 A2보다 많고, 총 효소함량과 활동도가 높음으로 인해 물질 I1이 I2보다 배출속도가 크게 나타남을 볼 수 있다. 그리고 휘발성을 지니고 있는 화합물 C1은 화합물 합성속도에 있어 변화에 즉각적으로 반응하는 반면에 휘발성이 다소 낮은 물질인 C2는 화합물 합성속도와 배출속도사이에 시차(time lag)가 존재하고 있다. 화합물 D1은 화합물 D2보다 통상적인 액상 농도에 대해 더 큰 기상 (gas-phase)의 영향을 제공하고 있는데 이는 화합물 D1의 배출은 기공에 무감각함을 말하는 것이다.<sup>43)</sup>

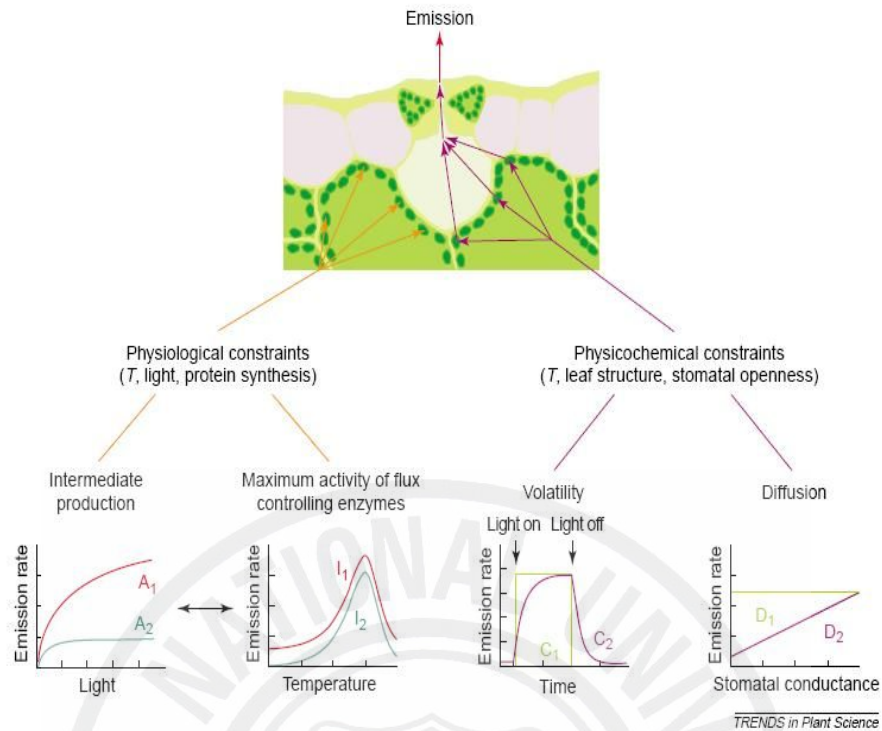


Fig. 4. Four representative situations in which the BVOCs emission is constrained by different limitation.<sup>43)</sup>

이렇게 VOCs 배출을 제약하는 4가지 인자 중에서 빛과 온도는 가장 영향력이 크고 중요하다고 알려져 있다.

온도는 식물의 잎 안쪽 기공 등 저장소로부터 BVOC가 휘발되는 정도를 조절하는데 온도가 높고 빛이 강하면 휘발되는 양이 많아지고 온도가 낮으면 휘발되는 양이 감소한다. 그 중에서도 특히 isoprene은 잎 안에 저장되지 않고 잎의 표면을 통해 바로 배출되어진다. 하지만 그에 비해서 monoterpene은 잎 표면에서 만들어져 기공을 통해 저장되었다가 배출되므로 배출량이 기상인자에 대한 영향을 다소 적게 받는다.<sup>6,42)</sup> 그래서 잎 표면을 일시적으로 덮어 빛을 차단하였을 때 isoprene의 경우 배출량이 눈에 띄게 빨리 줄어들지만 monoterpene의 경우는 짧은 시간동안은 변동이 거의 없으며 줄어드는 양 또한 isoprene에 비해 적은 양이다. 식물에서 BVOCs 배출시 가장 적당한 온도는 약 40°C로서 식물의 온도와 비슷한 온도를 가질 때 가장 적당하다.<sup>37)</sup> 이와 같이 기상요소 변화가 BVOCs의 배출속도, 증기압, 대기로의 확산 정도에 영향을 주는 것을 알 수 있다(Fig. 5).

즉, BVOCs 배출은 식물의 생태환경과 생리현상, 그리고 대기화학 및 기상요소 등과 같은 요소와 상호작용하여 이루어진다.<sup>44)</sup>

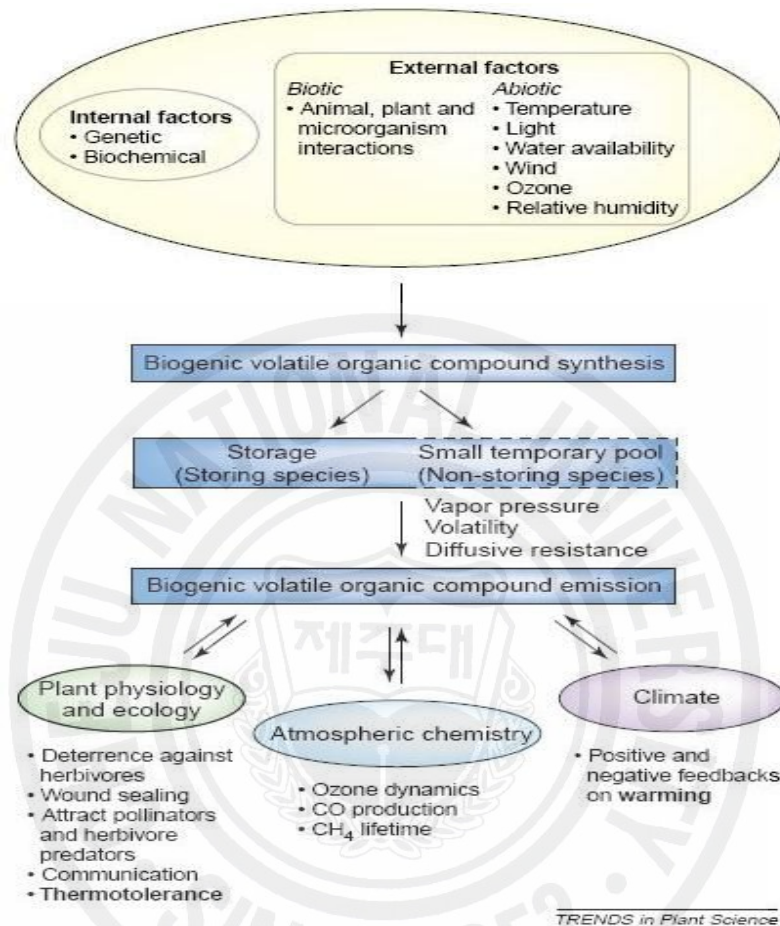


Fig. 5. Factors driving BVOCs emissions and biological and physico-chemical processes affected by these emissions.<sup>44)</sup>

높은 온도는 식물의 호흡과 광합성을 억제시키기 때문에 낮은 온도를 유지하기 위해서 식물은 BVOCs를 배출하여 식물에게 좋지 않은 조건을 해소시켜 식생 자신을 보호하려는 목적으로 배출된다.<sup>44,45)</sup>

(2) relative humidity

BVOCs의 또 다른 배출영향 인자는 상대습도 (relative humidity)이다. 상대 습도가 높아지면 BVOCs의 농도가 감소하는 경향을 보이는데, 이것은 식생들이 자기 자신을 지키려는 방어능력과 관련되어진다. 만약 물이 충분하여 상대습도가



높다면, 식생은 자기 스스로 높은 온도와 열을 내릴 수 있을 것이다. 다시 말해 BVOCs가 많이 배출되는 조건인 높은 온도와 강한 빛을 충분한 수분으로 인해서 해소시킬 수 있을 것이고, 식생들은 높은 온도를 견디기 위해서 BVOCs를 배출할 필요가 없게 되어 배출량이 줄어든다. 반대로 물이 부족하면 잎 안에서 식물은 광합성과 호흡이 천천히 감소하고 엽록소가 감소하게 될 것이다. 따라서 높은 온도와 강한 빛 등의 기상상태를 쉽게 해소시키지 못하고 BVOCs의 배출량은 많아질 것이다.<sup>45)</sup> Fig. 6은 공기 중 VOCs 농도와 상대습도 사이의 상관관계를 나타낸 것으로 Hsieh 등<sup>45)</sup>이 측정한 결과인데, 물이 충분한 경우 식물이 열을 소진시키기가 쉬워서 높은 온도에 저항하기 위해 VOCs를 배출할 필요가 없게 된다는 사실을 파악할 수 있다. 즉, BVOCs는 높은 온도, 강한 빛 등의 환경적인 상태가 스트레스가 되어 그 것을 해소하는 방법으로 BVOCs를 더 많이 배출하는 것으로 보여진다.<sup>6)</sup>

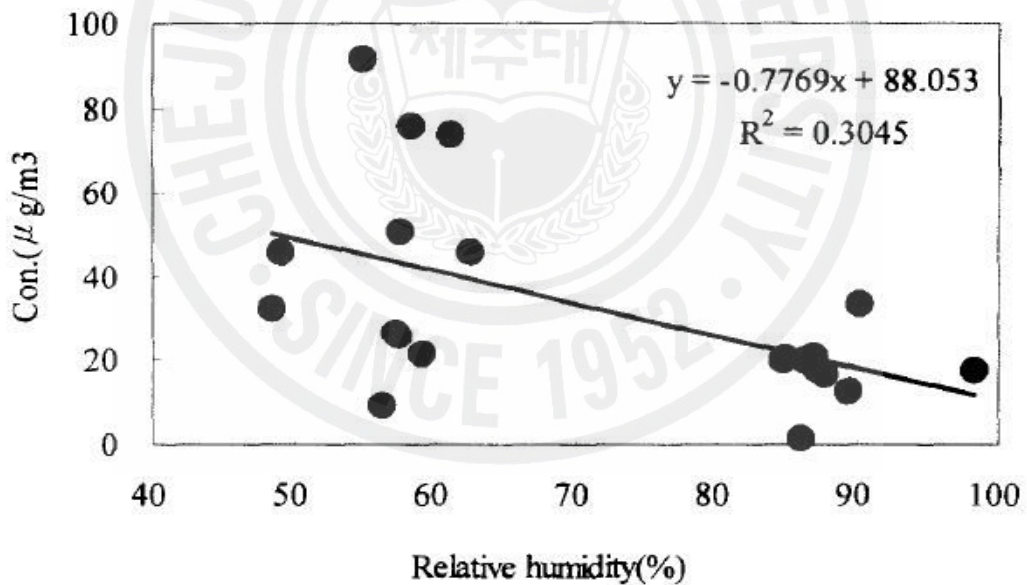


Fig. 6. The relationship between concentration of VOCs and relative humidity.<sup>45)</sup>

### (3) CO<sub>2</sub>

식물로부터 BVOCs의 배출을 제어하는 또 하나의 인자가 CO<sub>2</sub> 농도이다. CO<sub>2</sub> 농도가 증가하면 BVOCs의 배출도 증가하는데, BVOCs 배출은 온도와 빛의 변

화에 따라 일어나지만, 온도는 또한 식물의 호흡에도 영향을 준다. 그리고 증가한 CO<sub>2</sub>는 엽록소 안에서 isoprenoid 중간체를 생성하는데 필요한 효소의 양을 간접적으로 조절할 수 있다. 빛 효율성은 광합성으로 생성되는 isoprene의 전구체인 glyceraldehyde-3-phosphate 화합물의 양을 결정하고, ATP와 NADPH의 효율성을 조절하며 그리고 각종 휘발물질의 생성을 제약할 수 있다.<sup>43,46)</sup>

Figure 7을 보면 CO<sub>2</sub>농도가 증가하면 온도와 식물의 생산성이 증가한다. 온도 증가는 BVOCs 배출량을 증가시키고, 아마도 식물의 생산성도 증가시킬 수 있을 것이다. 증가된 식물생산성은 또한 BVOCs 배출량을 증가시킬 수도 있을 것이다. 증가된 BVOCs는 에어로졸의 생성과 성장을 증진시키고 더불어 에어로졸과 CCN (cloud condensation nuclei)의 농도를 증가시킬 것이다. 에어로졸과 CCN 농도 증가는 빛을 우주로 반사시켜 온도를 감소시킬 것이다. 이 결과 확산복사의 증가를 초래하게 되는데 이는 광합성에 긍정적인 영향을 주게 된다.<sup>46)</sup>

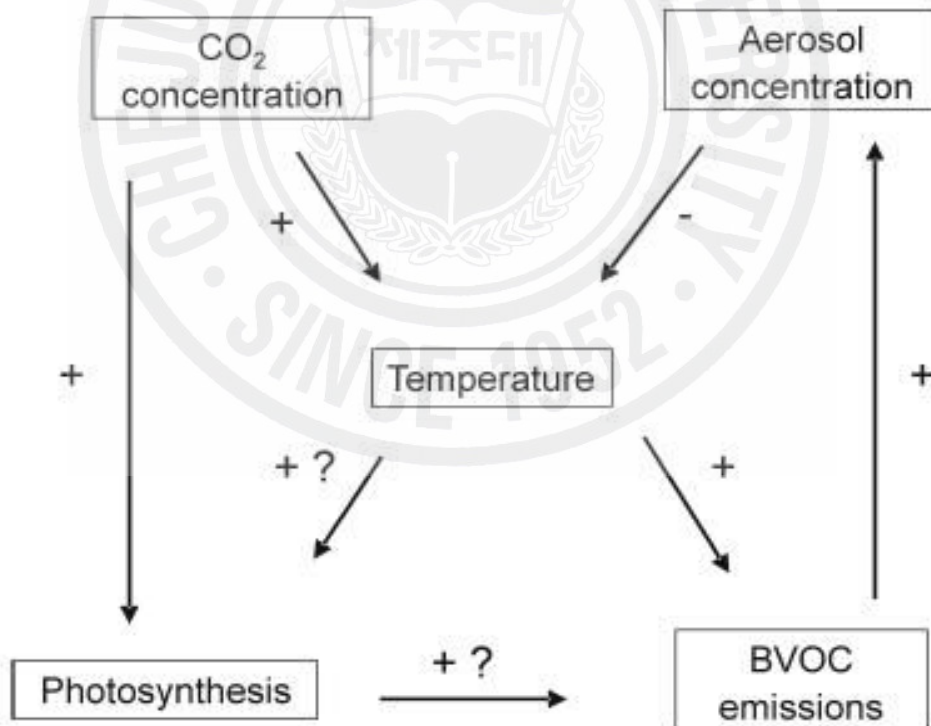


Fig. 7. Schematic of coupling of atmospheric CO<sub>2</sub> concentration, assimilation of carbon by vegetation productivity, emission of BVOCs and aerosol particle concentration with atmospheric temperature.<sup>46)</sup>

### Ⅲ 연구방법

#### 1. 시료 채취지점

제주도는 한반도 남해 연안에서 약 100km정도 남쪽인 북위 33°10' ~ 33°34', 동경 126°10' ~ 127°범위에 위치하고 있는 단축 31km, 장축 73km인 타원형의 섬이다.

본 연구에서 시료 채취는 산림지역, 초지, 전원지역, 도심지를 대상으로 이루어졌다. 산림지역으로는 제주 고지대의 대표수종인 낙엽활엽수인 개서어나무(*Carpinus tschonoskii*)와 졸참나무(*Quercus serrata*)로 구성되어진 관음사 근처의 활엽수림(위도 33.42, 경도 126.54; X 156993.97, Y -8113.79)과 곰솔나무가 주종인 산심봉 일대의 침엽수림을 선정하였다. 이들 지역은 해발 550m~600m로서 한라산 국립공원의 경계지역에 위치하고 있다. 여기서의 인근 산록도로를 지나가는 자동차들에 의한 오염의 영향을 생각할 수 있지만, 분석 대상인 monoterpene은 인위적인 발생원에서는 배출되지 않기 때문에 연구결과에 영향을 주지는 않을 것으로 판단된다.

그 외 지역으로는 시료를 채취한 침엽수림 근처의 초지와 제주도 북쪽 해안으로부터 약 2km 떨어져 있으면서 차량 이동과 사람의 왕래가 빈번한 도심지역에 위치한 제주시청 옥상(지상 12m), 그리고 제주시 외곽 전원지역에 위치한 제주대학교 해양과학대학 건물(지상 15m)에서 채취하였다. 시료 채취지점의 위치와 명칭을 Fig. 8과 Table 6에 나타냈다.





Fig. 8. The location of sampling site.

Table 6. Sampling site

	sampling site
Site A	Coniferous forest
Site B	Broad leaved forest
Site C	City hall of Jeju city
Site D	Cheju National University

그리고 시료채취는 2006년 7월부터 2006년 12월까지 6개월간 16회에 걸쳐 이루어졌다.

## 2. 시료 채취방법

### 1) monoterpene 시료 채취

위의 4지점에서 대기 중에 존재하는 monoterpene 채취를 위해 흡착관을 이용하여 시료를 채취하였다. 시료의 채취는 sampler (Sigma MP-30(Japan))에 300mg의 Tenax TA(60/80mesh, Supelco Inc., USA)를 충전시킨 흡착관을 장착하여 채취하였다(Fig. 9(a)).

흡착제의 흡착능과 시료 중 농도를 고려하여 약 100ml/min의 유량으로 4시간 동안 총 24ℓ의 공기를 흡입하여 채취하였다.



Fig. 9. Sampler (a) and adsorption tube filled with Tenax TA (b).

### 2) 시료 채취 조건

시료를 채취하는 조건으로는 2가지의 경우로 크게 나누어 측정하였는데, 나무의 높이에 따른 높이별 측정방법과 하루 시간동안의 농도변화를 알아보기 위한 24시간동안 연속 측정을 위한 조건으로 나눌 수 있다.

첫째로, 산림에서 나무 높이에 따른 농도변화를 알아보기 위해서 Table 7에서 처럼 침엽수와 활엽수에서 지상 높이별로 각각 3개 지점에서 시료를 채취하였다.

Table 7. The height of sampling point

sampling site	sampling height	
	coniferous tree	broad leaved tree
bottom	1.5m	1.5m
middle	9m	9m
upper	15m	12m

Stainless 재질의 봉을 나무에 매달아 끈을 도르래처럼 연결시켜 그 줄을 당겨 시료채취 장치를 매달아 원하는 위치까지 올려 고정시키는 방법으로 각 지점에서 시료를 채취하였다.

이 경우 시료의 채취는 하루 중 온도가 가장 높고 빛의 양이 가장 많은 시간인 낮 12시 정오부터 오후 4시에 실시하였다.



Fig. 10. The scene of sampling site.

두 번째는 침엽수와 활엽수에서 하루 동안의 시간에 따른 농도 변화를 측정하기 위해 각각 24시간동안 시료를 채취하였는데, 시료채취 장치는 24시간 동안 연속 측정이 가능한 STS-25 (sequential tube sampler, USA)를 사용하였다(Fig. 11).





Fig. 11. STS-25(Sequential Tube Sampler).

24시간 시료 채취에서는 4시간 간격으로 나누어 시료를 채취하였으며, 이때 사용된 흡착제는 역시 300mg의 Tenax TA (60/80 mesh, Supelco Inc., USA)이었으며 흡입유량은 50ml/min으로 실시하였다.

### 3. 시료 분석방법

위와 같은 조건으로 흡착관에 공기를 흡착시켜 시료를 채취하기 전에 흡착관의 정상적인 시료채취를 확인하기 위해서 ATIS (adsorbent tube injector System, Supelco, 2050-ICESUP, USA) 를 이용하여 동일한 양을 공기 주머니 (air bag)와 흡착튜브를 이용하여 확인한 결과 95% 이상의 포집효율을 보였으며 정량 한계는 MDL (method detection limit) 방법을 사용하였는데, 1 ng (N=7) 이하의 양호한 정량성을 보여주었고, 분석정밀도는 상대표준편차 값이 7.0% (N=7)로 나타났다.

흡착관의 안정화는 ATC-07 (KNR(주), KOR)을 이용하여 1시간30분 동안 (150℃ 10분, 200℃ 10분, 250℃ 20분, 300℃ 10분, 330℃에서 40분) 자체 설정 모드로서 50ml/min 이상의 질소가스로 세척시켰으며, 사용 전에 흡착관 안정화 상태를 확인하기 위하여 공시험 (blank test)을 거쳤다.



Fig. 12. GC/MS(Clarus 500, Perkin Elmer).

채취한 흡착관은 ATD(auto thermal desorption, Perkin Elmer, UK)를 이용하여 Table 8에 나타낸 바와 같이 295℃에서 40ml/min으로 10분간 탈착되어 -30℃의 cold trap에 농축되고 다시 310℃까지 급속 가열하여 탈착시키고 205℃의 transfer line을 통해 GC/MS의 injection valve(195℃)로 주입된다. 원래 정량분석용 표준가스가 있으면 이를 이용하여 정량분석을 하지만 현재 일반적인 몇몇의 표준물질을 제외하고는 대부분 기체상태의 표준물질이 없기 때문에 Supelco사에서 정량을 목적으로 개발한 ATIS (adsorbent tube injector system)을 이용하여 시료채취와 비슷한 유량으로 기화된 표준시료를 흡착관에 흡착시켜 기체상의 표준물질로 대응하였다(Fig. 13).



Fig. 13. ATIS (a) and Cleaning system for adsorption tube (b).

외부표준법(external standard method)을 이용하여 주입된 양과 피크 면적과의 검량선을 이용하여 정량 분석하였다.

carrier gas는 헬륨가스를 사용하여 1ml/min을 유지하였고, MS detector는 Quadrupole 방식을 사용하였다. 오븐의 승온 조건은 40℃에서 10분 동안 머무름 시간을 유지시켰다.

분석에 사용된 흡착관인 Tenax TA는 cleaning system을 이용하여 320℃에서 2시간 동안 질소가스를 이용하여 탈착시켜 흡착튜브 안에 분석하고 남은 휘발성 유기화합물 등을 완전히 제거시켰다(Fig. 13).

Table 8. Analytical conditions for ATD and GC/MS

ATD		GC/MSD	
Oven temp.	295℃	GC column	Elite 1 (60m×0.25mm, 1μm)
Desorbing time and flow	10min, 40ml/min	Initial temp.	40℃(10min)
Cold trap holding time	5min	Oven ramp Rate	10℃/min
Cold trap high temp.	310℃	Final temp.	280℃(10min)
Cold trap low temp.	-30℃	Column flow	1 ml/min
Cold trap packing	Tenax A	Detector type	Quadrupole
Valve and line temp.	195℃, 205℃	MS source temp.	230℃
Inlet split	off	Mass range	(m/z) 35~450
Outlet split	off	Electron energy	70eV
Min. pressure	10psi	Interface temp.	220℃

## IV 결과 및 고찰

### 1. 제주도 산림 대기 내 monoterpene의 조성

Figure 14는 개서어나무와 졸참나무로 구성된 활엽수림 지역에서 채취한 공기시료를 분석하여 얻어진 chromatogram이다. 그림에서 보면 주로 활엽수로 구성된 숲 속의 공기 중에는 다양한 VOCs가 포함됨을 볼 수 있는데, 이 중에서 monoterpene으로는  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene,  $\alpha$ -phellandrenene 등이 확인 되었으며, isoprene도 확인할 수 있었다. 또한, 침엽수로 구성된 숲에서 채취한 공기 중에서도  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, Camphene 등과 같은 다양한 monoterpene이 확인되었다. Pio 등<sup>47)</sup>은 소나무 숲 대기 중에서  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene,  $\delta^3$ -carene, myrcene, terpinene, limonene, p-cymene, cineol 등을 정성하였다고 보고하기도 했다. Holzke 등<sup>48)</sup>이 유럽소나무에서 1998년과 1999년에 terpene의 배출분포를 측정한 결과  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, 3-carene이 전체 terpene의 약 90%정도로 가장 많이 나타났다. 김 등<sup>49)</sup>은 미국 플로리다의 소나무 숲에서 NVOCs 중  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene,  $\beta$ -phellandrenene, p-cymene이 확인되었으며,  $\beta$ -phellandrenene, p-cymene은 농도가 너무 낮아서 정량적인 분석은 하지 못하고  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene에 대해서만 정량하기도 했다.

본 연구에서는 숲 속 공기 중에서 그 존재가 확인된 monoterpene 성분 중에서  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene, p-cymene을 선정하여 정량 분석을 실시하였다.



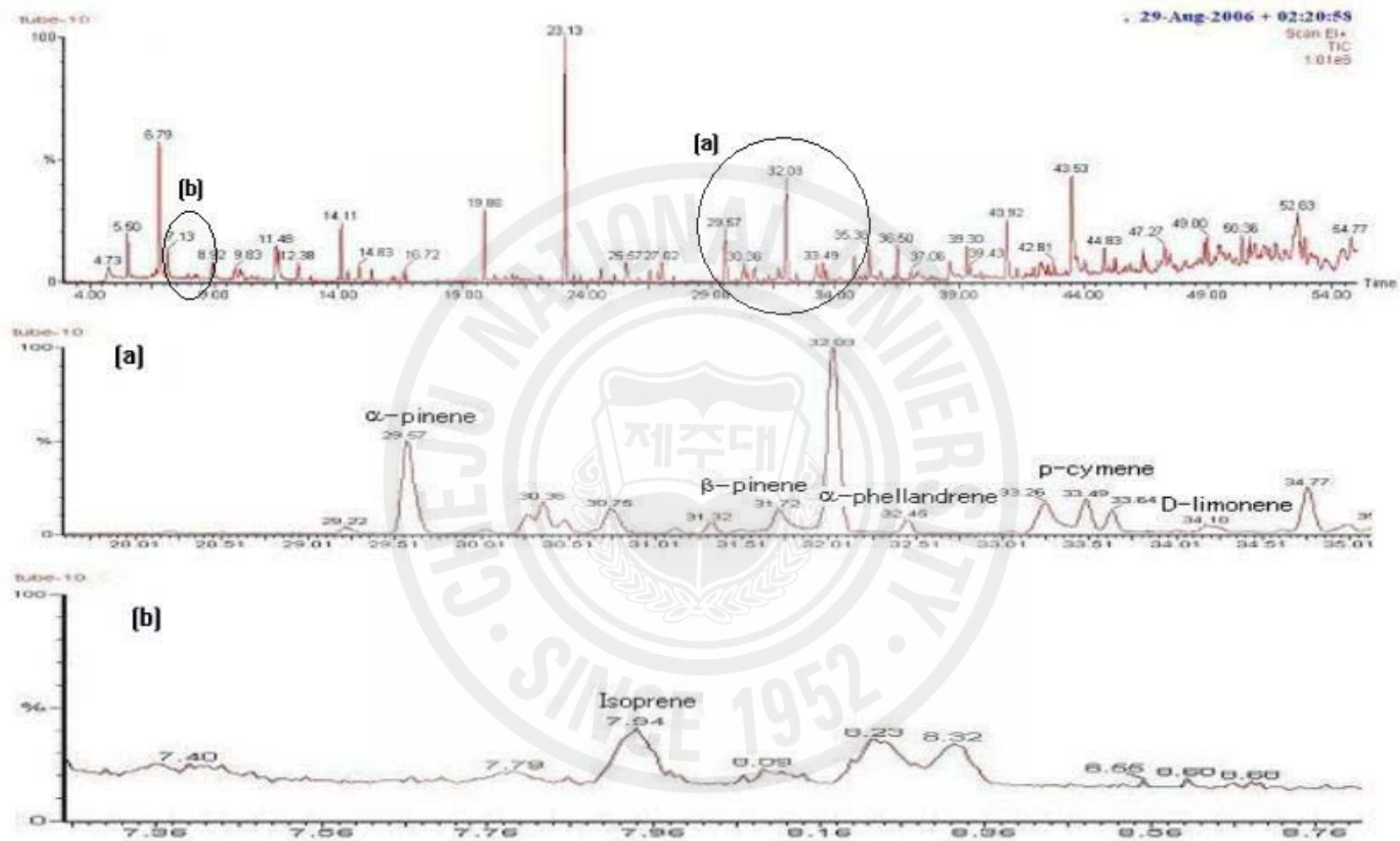


Fig. 14. Chromatogram showing the identities of BVOCs observed in broad leaved forest; (a) monoterpene and (b) Isoprene.



Figure 15에는 선정된 4가지 성분을 중심으로 산림 형태별로 공기 중 농도를 나타냈다. Figure 15에서 보면  $\alpha$ -pinene의 경우 침엽수림에서 농도는 19pptv에서 543pptv의 범위를 보였고, 활엽수림에서는 2pptv에서 243pptv의 범위를 보여 산림을 구성하는 수종에 따른 농도차이가 2배 이상 큰 것으로 나타났다. 그리고 d-limonene과 p-cymene은 아주 낮은 농도로 검출되었다.  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene은 산림 공기 중에서 농도 변화폭이 크지만 그에 비해 농도가 낮은 d-limonene과 p-cymene은 농도 변화폭이 작은 것으로 나타났다. 하지만, 아주 낮은 농도에서도 침엽수림에서의 농도가 활엽수림에서의 농도보다 높아 수종에 따른 농도차이를 볼 수 있다.

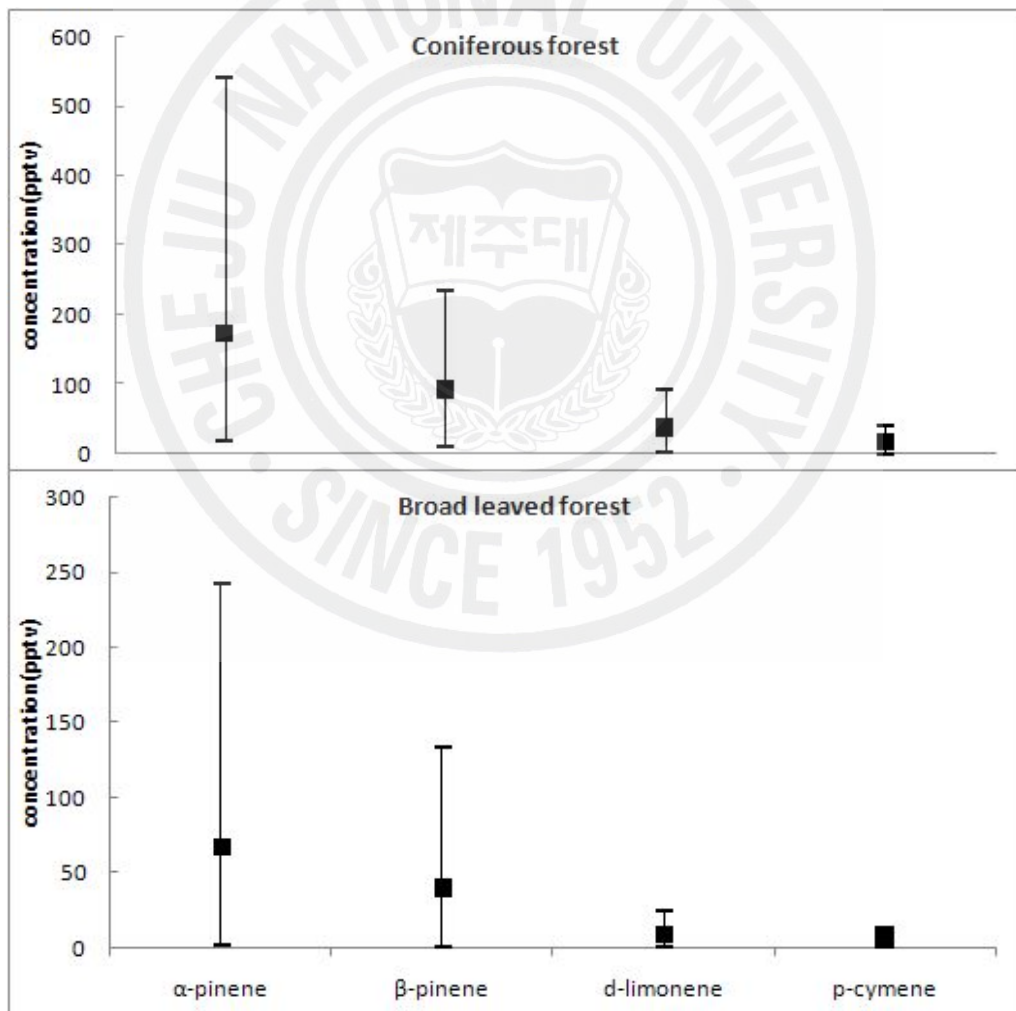


Fig. 15. Concentrations of monoterpene components in the atmosphere of forest.

Figure 16은 산림별로 이들 4가지 물질들의 구성비를 나타냈다. 그림에서 보면 수종이나 계절에 관계없이  $\alpha$ -pinene이 차지하는 비율이 50~60%로 가장 많고 다음으로는  $\beta$ -pinene이 차지함을 알 수 있다. 그리고 d-limonene과 p-cymene은 기온이 낮은 겨울철에는 공기 중에서 검출이 거의 되지 않는데, 이 유는 기온이 내려가면 나무에서 이 두 가지 물질이 전혀 배출이 되지 않는 것으로 생각된다. 따라서 본 연구에서 살펴본 monoterpene의 성분별 구성비를 보면  $\alpha$ -pinene >  $\beta$ -pinene > d-limonene > p-cymene 순으로 나타났다. 지 등<sup>19)</sup>은 잣나무에서 배출되는 monoterpene의 성분별 구성비가  $\alpha$ -pinene >  $\beta$ -pinene > d-limonene > camphene의 순으로 나타났다고 보고하였다. 그리고 김 등<sup>4)</sup>은 리기다소나무에서  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, myrcene의 배출비율이 전체의 약 81%를 차지하였다고 보고한 바 있고, Tarvainene 등<sup>42)</sup>은  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene이 가장 많이 배출되어  $\alpha$ -pinene이 약 60~70%,  $\beta$ -pinene이 약 60~85%의 비율을 나타낸다고 하였다. Pio 등<sup>47)</sup>이 1998년 여름에 포르투갈 남부에서 소나무 송진과 산림 대기 중의 monoterpene을 분석하여  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, camphene,  $\delta^3$ -carene, myrcene, terpinene, limonene, p-cymene, cineol을 정량하여 소나무 송진에는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene이 약 94%정도 함유되어 있는데 비해 소나무에서 배출되는 VOCs에서는 이 두 성분이 87.6%로 송진 자체에 비해 낮게 나타났고, 숲의 대기 중에서는 이 두 성분의 함유비율이 62.2%로 보다 더 낮게 나타났다고 보고하기도 했다.

따라서 본 연구에서의 산림 속 대기 중의  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 함유비율은 타 연구자의 연구결과에서와 같이, 소나무 송진과 같은 잎 자체가 가지고 있는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene 함유정도나, 나무에서 배출되는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene 함유 비율에 비해 감소된 것으로 예상된다. 이는 대기 난류에 의한 확산 또는 radical 반응에 의해 그 양이 소모된 것으로 생각된다.

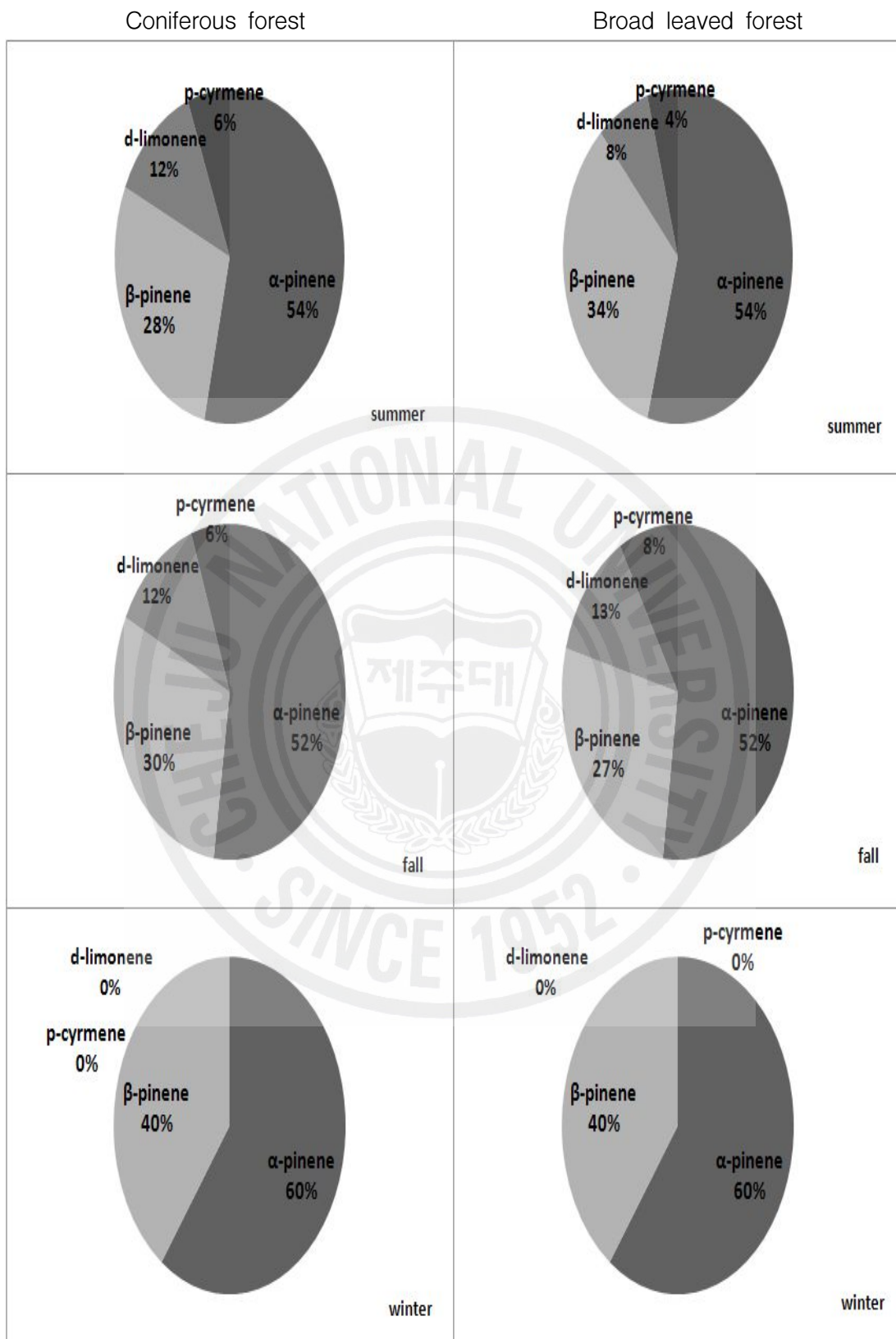


Fig. 16. Contribution ratio of monoterpene components in the atmosphere of forest.

여기서는 monoterpene 성분들 중  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene, p-cymene 간의 상관관계를 Fig. 17에 나타냈다. 그림에서 보면, 이들 물질 간의 상관성은 활엽수림보다 침엽수림에서 높게 나타났다. 각각 성분별로 상관성을 비교해 보면, 대기 내에서 높은 농도를 나타내는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene 간의 상관성은 수종에 관계없이 침엽수림 ( $R^2=0.965$ )과 활엽수림 ( $R^2=0.981$ ) 모두에서 높게 나타났다. 계절에 따라 측정된 농도는 차이가 있었지만, 각 물질의 구성비에는 큰 영향을 미치지 않아  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 농도가 일률적으로 변화하는 것이라고 생각할 수 있다.<sup>19)</sup> 그러나 농도가 높은 물질 ( $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene)과 농도가 낮은 물질 (d-limonene, p-cymene)간의 상관성은  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene간의 상관성에 비해 상대적으로 떨어짐을 볼 수 있다. d-limonene과 p-cymene간의 상관성은 수종에 따른 차이는 보이지만 두 물질 간의 상관성은 비교적 높게 나타났다. 이는 d-limonene과 p-cymene이 농도분포 범위가 아주 넓게 나타나는 다른 물질들에 비해 농도가 낮고 농도분포 범위도 비슷하기 때문으로 생각된다. 그리고 각 성분들간의 상관계수가 침엽수림에서 전반적으로 높게 나타나는 것은 이들 monoterpene의 배출이 활엽수림에 비해 침엽수림에서 활발하게 이루어지기 때문이다.

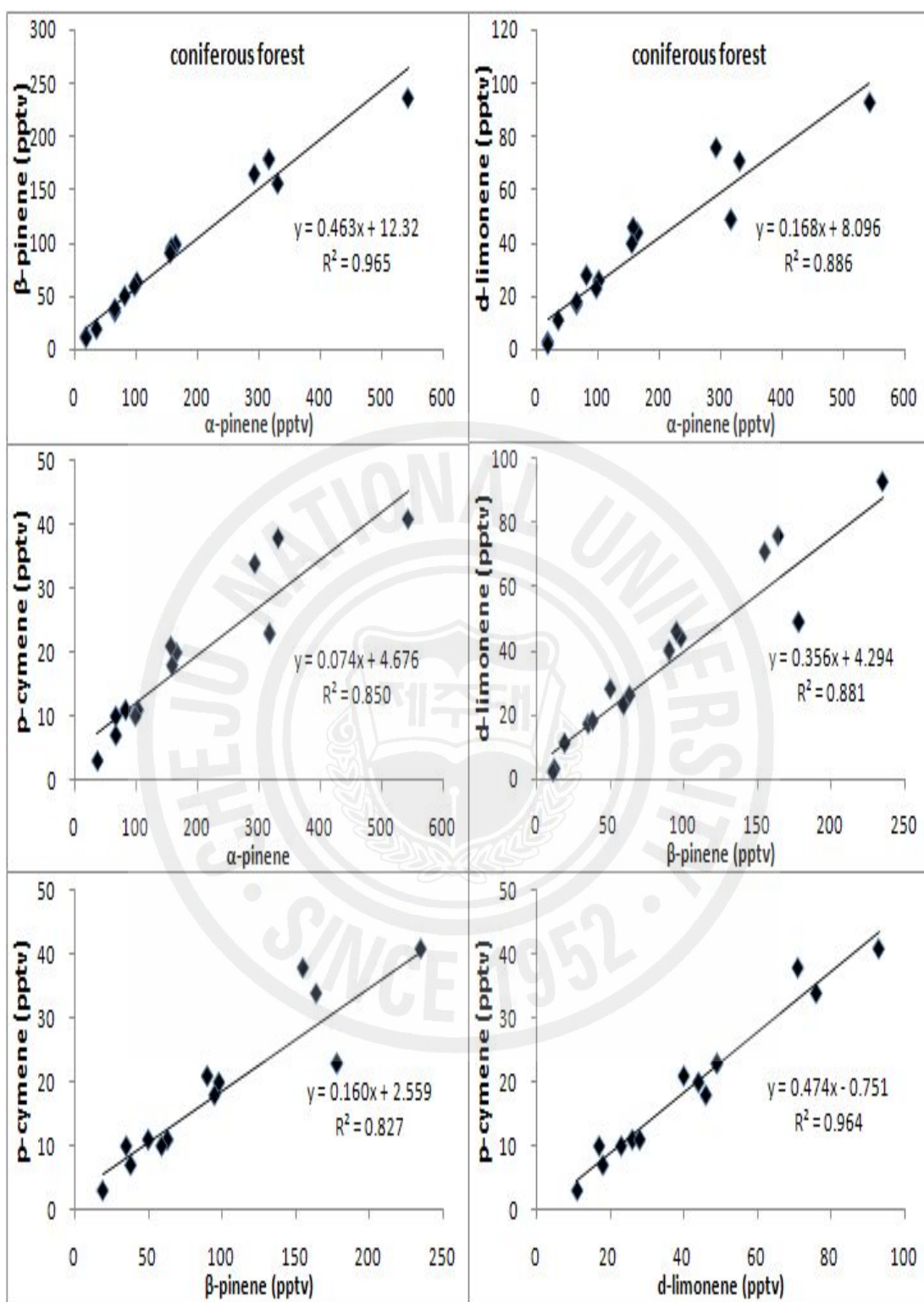


Fig. 17(a). Relationship between monoterpene components at coniferous forest.



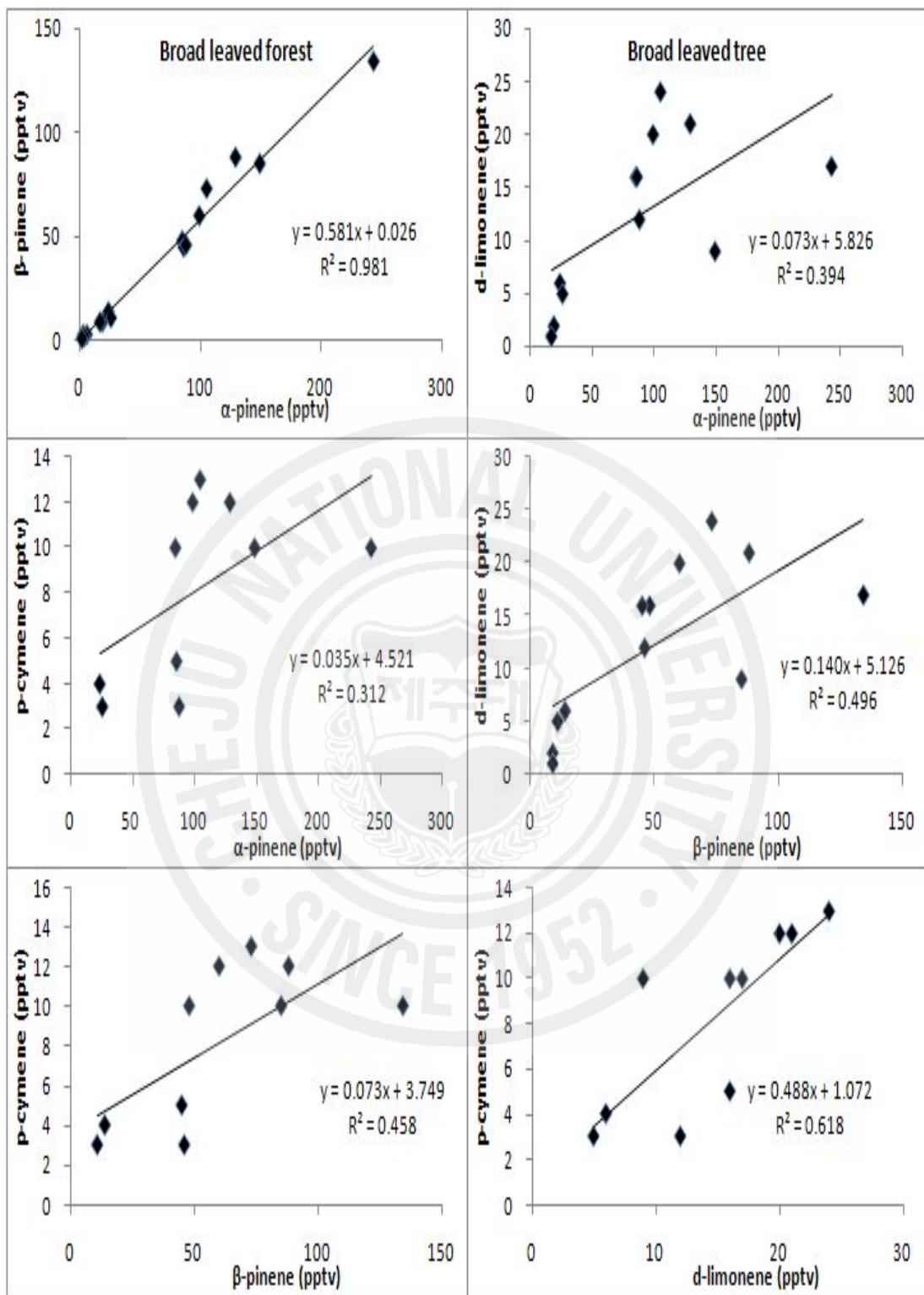


Fig. 17(b). Relationship between monoterpene components at broad leaved forest.

## 2. 지표특성에 따른 monoterpene의 분포

지표면이 어떤 형태로 구성되어 있는가에 따라, 즉 지표면 특성 차이에 따른 monoterpene의 분포를 파악하기 위해서 침엽수림과 활엽수림 지역에서 채취한 공기시료를 분석한 결과와 산림 주변의 초지, 제주시 교외에 위치한 전원지역인 제주대학교, 그리고 도심에서 채취된 공기 시료의 분석 결과를 Fig. 19에 나타냈다.

Figure 18에서 보면  $\alpha$ -pinene의 경우 침엽수림지역에서는 평균 178pptv (19pptv~543pptv)의 수준을 나타냈고, 활엽수림지역에서는 평균 68pptv (2pptv~243pptv)를 보였다. 그리고  $\beta$ -pinene은 침엽수림에서 평균 93pptv (11pptv~235pptv)를 보였고, 활엽수림에서는 평균 39pptv (1pptv~139pptv)의 정도를 나타냈다. 이러한 결과를 보이는 것은 산림을 구성하는 수종 즉, 나무에서 배출되는 성분차이 때문인데, 침엽수에서는 monoterpene이 대표적으로 많이 배출되고 활엽수에서는 monoterpene보다는 주로 isoprene이 배출되기 때문이다.<sup>1,4,16,19,51</sup> 침엽수림에서 monoterpene이 많이 배출되는 이유는 소나무 등이 지니는 송진의 영향이라고도 한다.<sup>52</sup>

본 연구에서 분석대상이 된 물질인  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene, p-cymene이 모두 monoterpene의 성분들이기 때문에 활엽수림보다 침엽수림에서 채취된 공기 중에서  $\alpha$ -pinene농도가 2배 이상 많이 나타난 것으로 보인다. Kesselmeier 등<sup>3)</sup>에 의해 아마존 강 유역의 열대우림에서 측정된 결과에서 보면, 전체 monoterpene의 농도는 0.5ppbv~1ppbv인데 비해 isoprene은 4ppbv~10ppbv로 약 10배 정도가 차이 나는 것을 볼 수 있었다. 또한, Rinne 등<sup>51)</sup>의 연구에서도 isoprene이 5ppbv로 높은 농도를 나타내고 monoterpene 성분 중 가장 많이 함유되어 있는  $\alpha$ -pinene이 겨우 120pptv를 나타내어 활엽수가 많은 열대림에서는 isoprene농도가 monoterpene보다 약 10배정도 높은 것으로 보고되었다. 그러므로 본 연구에서도 monoterpene 뿐만 아니라 isoprene을 분석하였다면 두 산림지역 대기 중 BVOCs의 농도수준은 비슷했을 것으로 예상된다.

이러한 결과를 나타내는 제주지역의 산림 대기 중에서 측정된 농도와 타 지

역에서 연구된 결과를 비교하여 Table 9에 나타냈다. Table 9를 보면, 우리나라의 내륙지방인 혼합수림으로 이뤄진 금성산 지역과 전라남도 장성의 삼나무 숲의 공기 중  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene의 농도가 200pptv 이하로 나타났다. 이는 본 연구의 산림지역에서 측정된 대기 중  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene 농도와 비슷한 수준이다. 경기도 포천의 잣나무 숲의 경우에는  $\alpha$ -pinene이 다소 낮게 나타났는데, 이는 도심지에 위치한 숲이기 때문에 외부 공기의 영향을 받은 것으로 생각된다. 또한, 포르투갈의 Anadia지역과 핀란드, 플로리다지역의 숲에서 측정된 농도도와 비슷하게 나타났다. 그러나 타이완과 아마존지역의 경우 본 연구에서 측정된 농도보다 거의 10배 이상 높은 농도를 나타냈다. 이는 우리나라보다 숲이 차지하는 범위가 넓기 때문에 공기 중의 농도 또한 높은 것이라 생각된다.<sup>3,11,45,49,53)</sup>

Table 9. Ambient concentrations of monoterpene at various forest sites

Site	$\alpha$ -pinene	$\beta$ -pinene
Jeju, coniferous forest, (this study)	173±147	93±70
Jeju, broad leaved forest, (this study)	68±68	39±40
Gumsung Mt., 2002	169.0±97.7	34.9±27.9
Jangsung, 2001	113.4±20.3	53.4±3.8
Pochun, 2001	93.9±25.9	129.7±98.6
Portugal, Anadia, 1996	180	130
Florida, 1994~1995	125±86.3	86.3±51.7
Finland, 2000~2002	104±54	25±21
Taiwan, Meinong, 1998	2476±831	3445±1327
Amazonia, Balbina, 1998	400	150

unit : pptv

Fig. 18에는 산림지역 인근에 위치한 초지, 제주시 교외에 위치한 전원지역인 제주대학교, 그리고 제주시 도심지에서 채취된 공기 중 monoterpene의 농도를 측정된 결과도 함께 나타냈다. 그림에서 보는 것과 같이  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene의

농도는 초지에서 각각 25pptv와 20pptv, 제주대학교에서는 11pptv와 7pptv, 제주시 도심지에서는 모두 검출한계미만으로 나타났다. 이들 지역에서의 농도가 산림에서의 농도에 비해서 아주 낮게 검출되었거나 불검출되었다. 도심지에서는 주변에 가로수 등과 같은 식물이 분포되어 있기는 하지만 넓은 지역에 산재되어 VOCs를 배출하기 때문에 농도가 희박하다. 도심 공기 내에 monoterpene이 검출되지 않은 것으로 판단된다.

Bai 등<sup>54)</sup>이 몽골의 grassland에서 BVOCs의 배출속도를 측정한 바에 의하면, 온도가 30°C, PAR가 1500 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ 인 조건에서  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene을 포함한 monoterpene의 배출량은 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 이고, isoprene은 50~500 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 이었다. Rinne 등<sup>51)</sup>이 아마존 산림에서 온도가 30°C, PAR가 1000 $\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$ 인 조건에서 측정한 결과에 따르면,  $\alpha$ -pinene은 2400 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 이고,  $\beta$ -pinene은 260 $\mu\text{g}/\text{m}^3\text{h}$ 이다. 이와 같이 grassland에서의 monoterpene 배출량은 산림에서 배출되어지는 양보다 아주 작은 양이며, 세계적으로 grassland의 BVOCs 배출은 약 4%정도로 기여도가 아주 낮은 것으로 보고되고 있다.

제주대학교와 같은 전원지역과 도심지의 공기 중 monoterpene은 거의 검출되지 않았는데, 이는 측정지점 인근에 밀집된 수목이 거의 존재하지 않기 때문이다. 일반적으로 도심대기에서는 톨루엔, 벤젠과 같은 AVOCs가 높은 농도를 보이는 것으로 보고되고 있다.<sup>55)</sup>

Table 10은 각 지점별로 monoterpene 성분들의 구성비를 나타낸 것이다. 이는 산림지역으로부터 인근의 초지, 전원지역, 도심으로 거리가 멀어질수록 BVOCs의 구성비가 어떻게 달라지는지를 알기 위함이다. 앞에서 설명한 Fig. 18에서 보면, 침엽수림에서 인근 초지, 제주대학교, 제주시 도심으로 멀리 떨어질수록 monoterpene의 농도는 감소하였으나, 각 지점별 구성비를 살펴보면 (Table 10), 측정지점에 따라 구성비에 다소의 차이가 있기는 하지만, 그 정도가 지표 특성에 따라서 변한다고 단언할 수는 없는 결과를 보이고 있다. 즉, 지표 특성에 따라서 monoterpene의 농도수준 자체는 차이가 있지만, 구성비에 있어서는 유사하다고 생각된다.

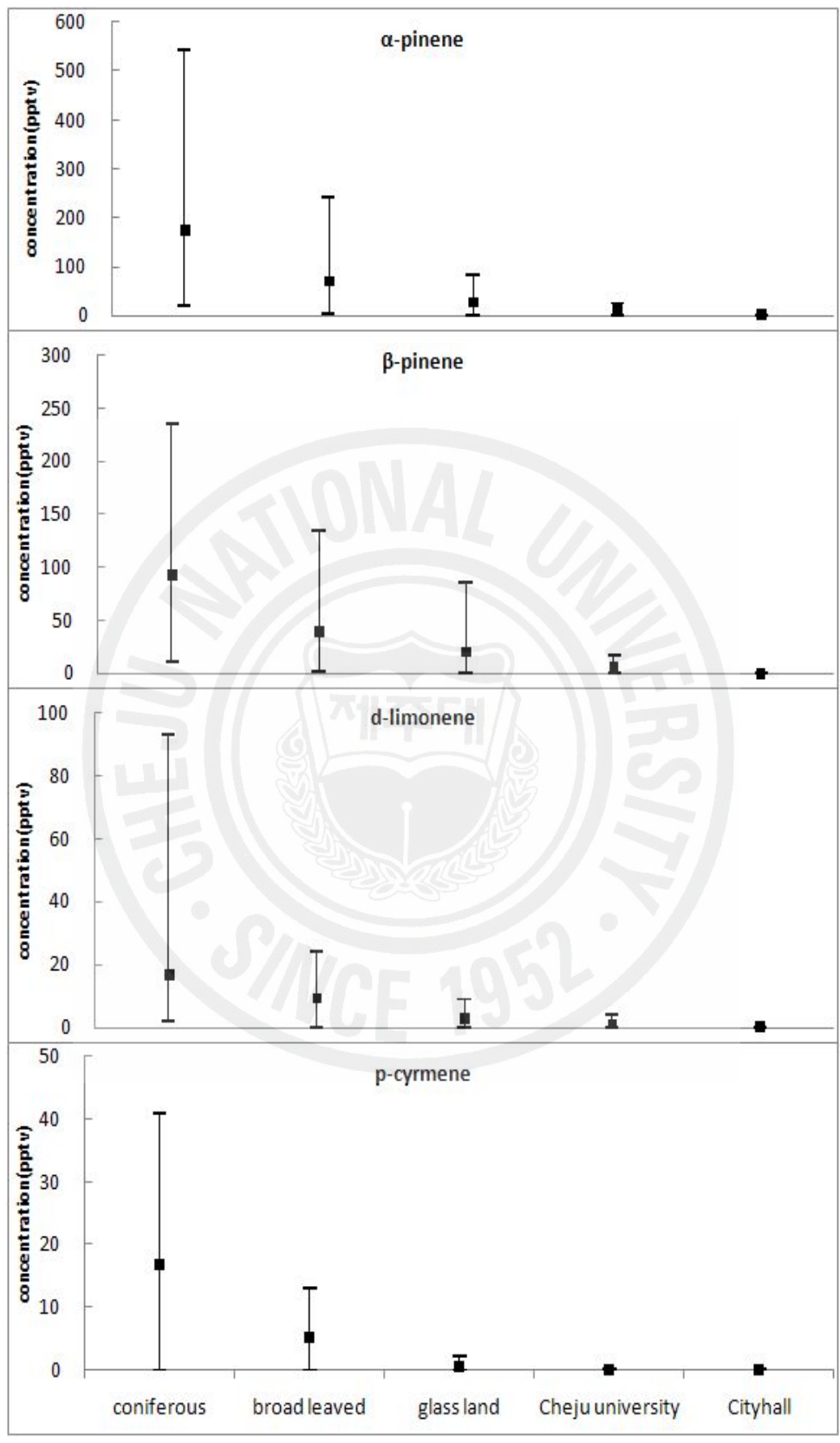


Fig. 18. Comparison of monoterpene concentrations between the types of ground surfaces.



Table 10. Contribution ratio of monoterpene in each sampling site

	coniferous forest	glassland	Cheju university	Cityhall
$\alpha$ -pinene	57.7	47.2	50.0	N.D.
$\beta$ -pinene	31.0	37.7	31.8	N.D.
d-limonene	5.7	5.7	13.6	N.D.
p-cymene	5.6	9.4	4.6	N.D.

unit : %

N.D. : not detected

### 3. 산림 내에서의 monoterpene 분포특성

#### 1) 높이에 따른 농도변화

숲을 구성하는 나무를 기준으로 줄기 부분인 지상 1.5m(bottom), 나뭇잎이 주로 위치하는 지상 9.0m(middle), 그리고 나무 canopy의 바깥 영역인 지상 12m(upper)이상의 위치에서 포집된 공기 중 monoterpene의 농도를 Fig. 19에 나타냈다.

그림에서 보면, 침엽수림과 활엽수림 사이의 monoterpene의 농도 차이가 있기는 하지만 canopy 바깥 영역(upper, 침엽수는15m, 활엽수는12m)에서의 농도가 가장 낮았고, 잎이 집중적으로 위치하는 영역인 9.0m 부근에서 가장 높게 나타났다. 그리고 줄기가 위치하는 지상 1.5m 부근의 농도 역시 9.0m영역과 비슷한 수준이지만 다소 낮게 나타났다. 이러한 경향을 보이는 것은 monoterpene이 나무 자체에서 배출되기 보다는 나뭇잎 표면의 엽록소에서 만들어져 기공을 통해 배출되어지고, 나무에서 배출되는 monoterpene의 성분들의 혼합이 효과적으로 일어나지 않기 때문에 9.0m 부근에서의 농도가 높은 것이라 설명할 수 있다. 이러한 monoterpene 성분들의 혼합에 의한 높이별 농도차이는 대기의 안정도 및 산

림 내·외부의 풍속, 난류 등 기상요인에 따른 것이라 생각된다.<sup>6,57)</sup>

나무 canopy 바깥영역에서 monoterpene의 농도가 크게 낮아지는 것은 우선 나무에서 배출된 monoterpene을 함유한 공기와 외부공기와의 mixing이 크게 작용하기 때문으로 판단된다. 그리고 monoterpene은 큰 반응성을 가지고 있어 대기 중 lifetime이 매우 짧고 빠른 확산과 BVOCs의 증기압 상승에 따른 휘발 등으로 빠르게 소멸되기 때문에 canopy 바깥공기에서의 monoterpene의 농도가 가장 낮게 나타나는 것으로 생각된다.<sup>42)</sup> Rinne 등<sup>56)</sup>은 숲속에서의 monoterpene의 나무 높이에 따른 농도 변화는 높이에 독립적이고 시간의 함수라고 하였다. 즉, 나무 높이로 인해서 농도차이가 일어나는 것이 아니라, monoterpene의 반응속도와 확산에 따라서 농도의 차이가 난다는 것이다.



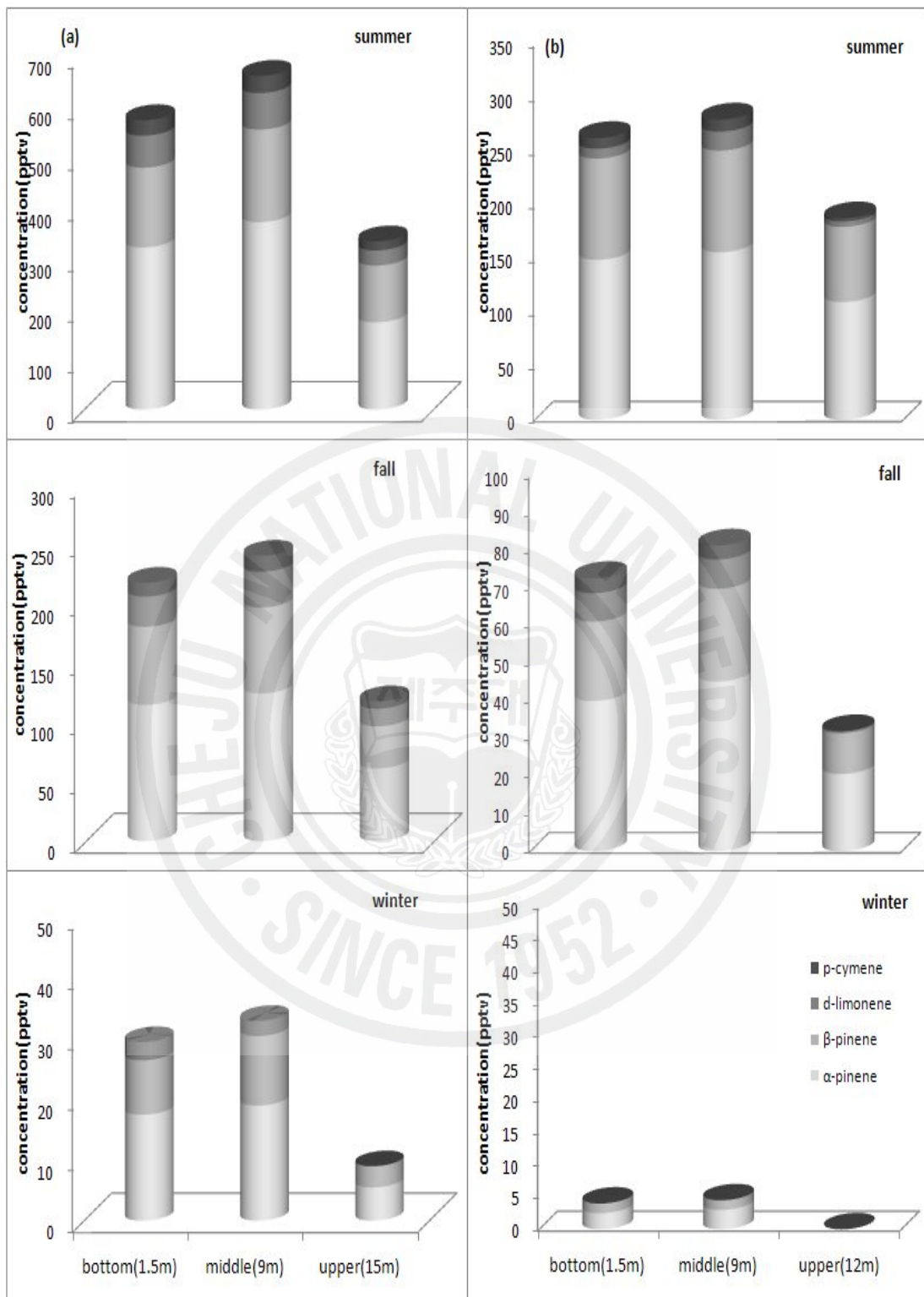


Fig. 19. Monoterpene concentration level according to the sampling height: (a) coniferous forest, (b) broad leaved forest.

## 2) 하루 중 시간에 따른 농도변동

하루 중 시간에 따른 산림 대기 중 monoterpene의 농도변화를 알아보기 위해 24시간동안 4시간 간격으로 공기시료를 채취하여 분석한 결과를 Fig. 20에 나타냈다. 그림에서 보면 숲속 공기 중 monoterpene의 농도가 주간에 낮고 야간에 높음을 알 수 있다.

일반적으로 monoterpene은 빛의 강도(PAR)와 온도에 비례하고 상대습도에 반비례한다고 알려져 있으며<sup>45)</sup>, 식물로부터의 monoterpene 배출은 12:00에서 16:00사이에 가장 활발하게 이루어지고 저녁이 되면서 감소하고 기온이 낮아지면 배출속도와 배출량은 크게 감소한다고 알려져 있다.<sup>42)</sup>

Figure 21는 Tarvainen 등<sup>42)</sup>이 2003년 8월에 유럽소나무에서 monoterpene의 배출속도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 그림을 보면, 유럽 소나무에서도 빛이 많고 기온이 높은 낮 동안에  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene 등과 같은 monoterpene의 배출속도(배출량)가 높은 것을 볼 수 있다. 나무로부터의 monoterpene 배출량은 낮 12시에 최고값을 보이고 그 이후 감소되는데, 완전히 어두워질 때까지 배출량은 온도 감소와 함께 변화한다. Moukhtar 등<sup>57)</sup>도 공기 중의 농도와는 달리 배출량은 낮 12시 부근에 가장 높은 값을 나타냈으며, 잎 온도가 30°C를 넘을 때 배출속도가 35 $\mu$ g/g·hr 이상의 최대 값들이 나타난다고 했다. 그리고 빛의 강도(light intensity : PAR)가 0~1550  $\mu$ mol/m<sup>2</sup>s의 범위를 보이는 날에 10시, 13시, 15시 부근에서 높은 peak들을 보인다고 보고했다. Hsieh 등<sup>45)</sup>은 낮에 온도가 높고 상대습도가 낮기 때문에 낮 동안의 배출량이 밤 동안의 배출량보다 약 3.8배 높게 나타나고  $\alpha$ -pinene의 경우 밤 동안에는 검출되지 않았다고 보고하기도 했다.

그렇지만 Fig. 20을 보면 나무 주변의 공기 중에 함유된 monoterpene의 농도는 수종에 관계없이 빛이 많고 기온이 높은 낮 동안에는 농도가 낮고 그 반대인 야간에는 monoterpene의 농도가 높은 것으로 나타나고 있다.

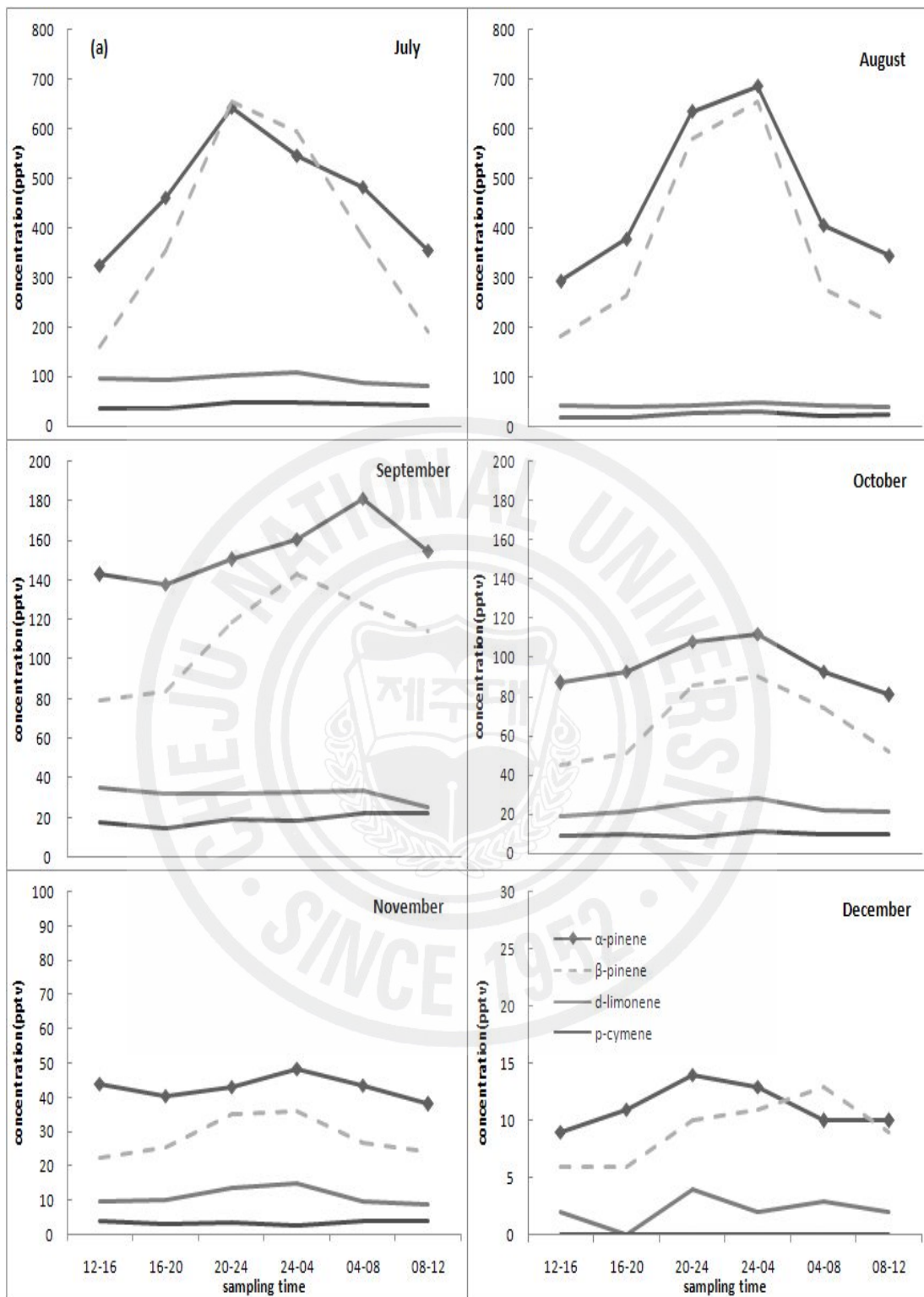


Fig. 20(a). Diurnal variations of monoterpene concentrations at coniferous forest.



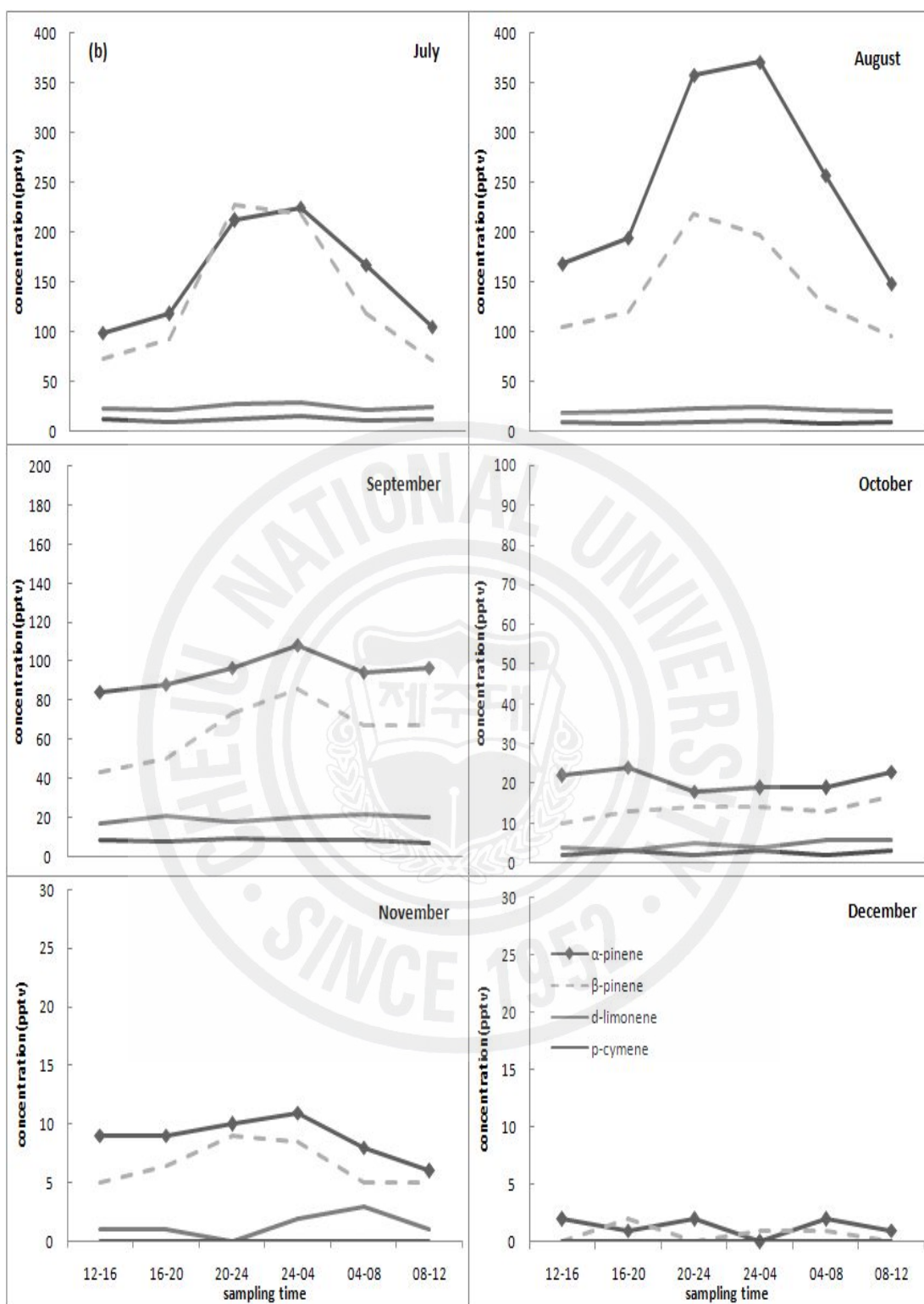


Fig. 20(b). Diurnal variations of monoterpane concentrations at broad leaved forest.

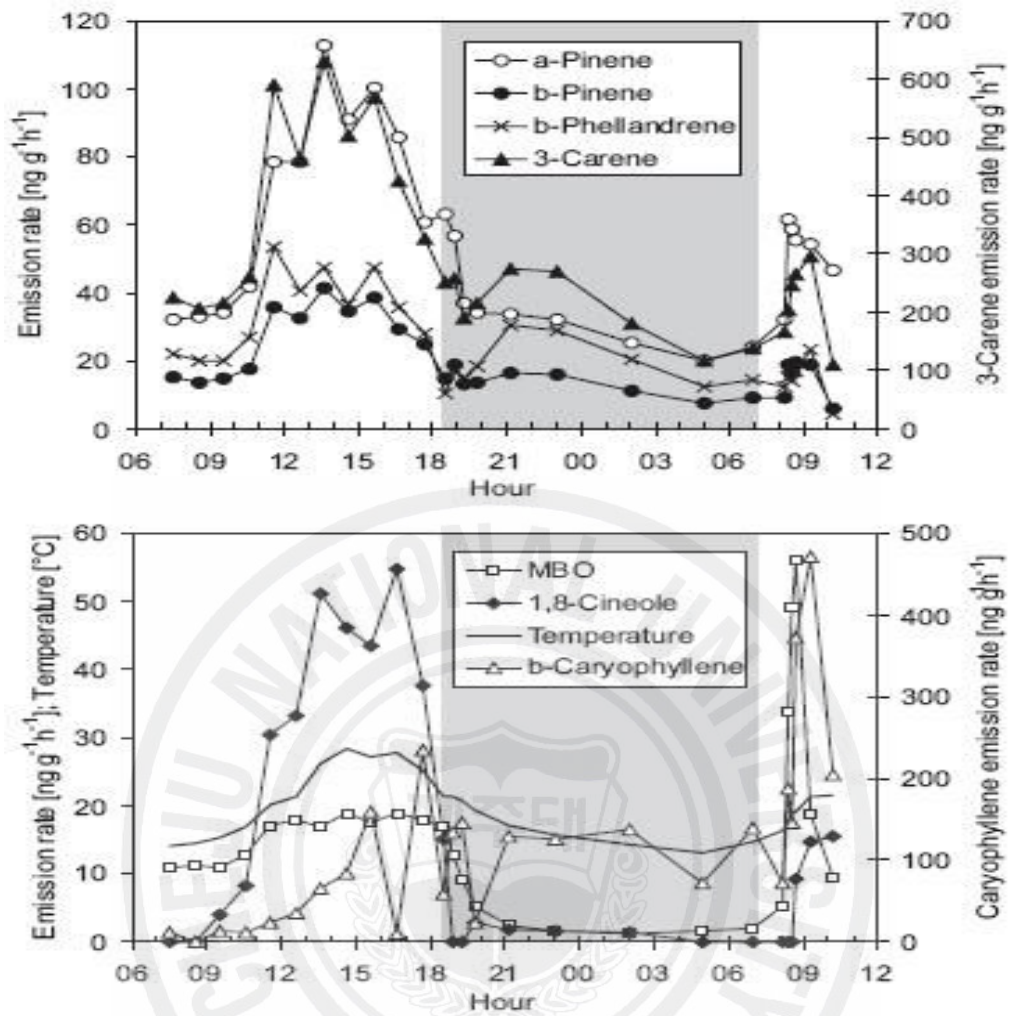


Fig. 21. Diurnal variation of BVOCs emission rates of Scots pine.<sup>42)</sup>

이러한 결과는 다른 연구자들에 의해서도 보고되었는데 Cooke 등<sup>15)</sup>이 1994년 6월에 유칼리나무 숲에서  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, limonene, cineole을 측정 한 결과, 밤에 농도가 증가하여 24시 부근에서 최고농도를 보인 후 급격히 감소하기 시작 하여 아침 6시에 최소농도를 나타냈고 야간에  $\alpha$ -pinene의 농도는 낮의 농도에 비해 39% 증가되었다고 보고하였다.

통상 낮에 온도가 높지만, 밤에도 온도가 높은 전도현상이 일어나면 밤에 농도가 높아질 수 있다고 보고된 바 있다. 그리고 낮에 비해서 밤에 확산이 감소하여 화합물간의 수직혼합이 제대로 이루어지지 않아 monoterpene 농도가 상대적으로 증가할 수도 있다고 보고된 바도 있다.<sup>6,15,16,45)</sup>

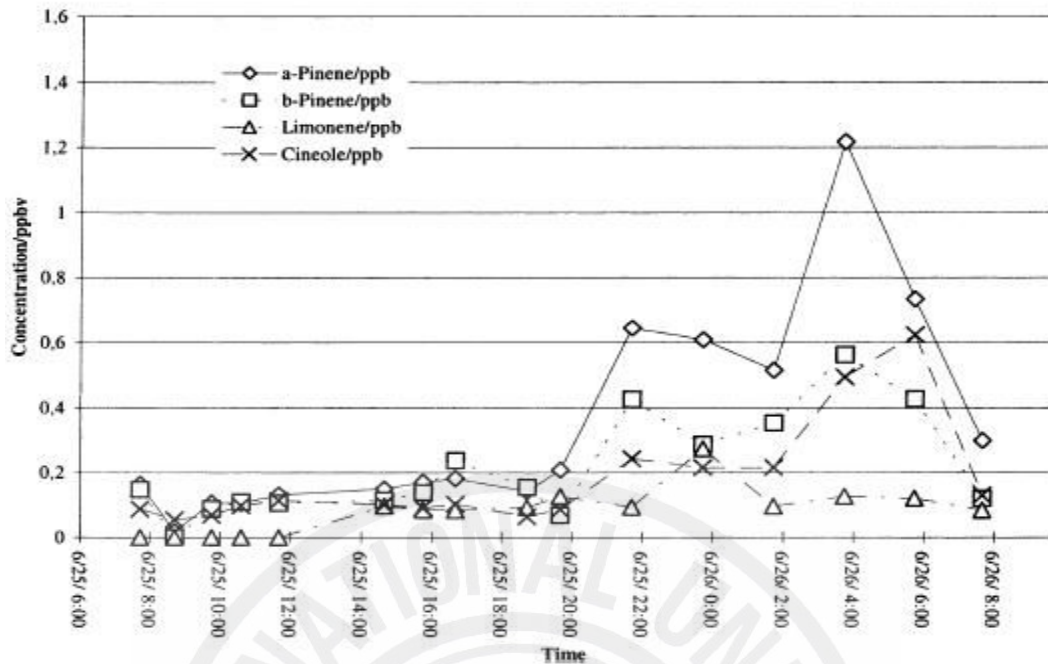


Fig. 22. Diurnal variation of monoterpenes.<sup>15)</sup>

또한, 빛의 존재 하에서 monoterpene은 HO radical 등과 아주 빠르게 반응이 진행된다. 즉, monoterpene의 농도가 주간에 비해 야간에 높은 것은 Table 11에서 나타낸 것처럼 monoterpene은 radical에 대한 반응성이 커서 lifetime이 짧은 물질들로 구성되어 있기 때문이다. Table 11을 보면, VOCs 물질들이 대체로 1~3일 정도의 lifetime을 갖는 것을 알 수 있다. 예를 들면, 벤젠, 톨루엔과 같은 방향족 물질은 9.6일, 1.9일 혹은 20시간 정도로 대부분 하루 이상의 lifetime을 가지고 있어서 radical과의 화학반응이 공기 농도에 거의 영향을 미치지 않는 반면에, 이들과 비교하여 상대적으로 아주 짧은 lifetime을 가진 α-pinene과 β-pinene 등의 monoterpene 성분들은 radical과 빠르게 반응하여 소멸되기 때문에 주간에 오히려 낮은 농도를 나타내는 것으로 생각된다.<sup>16,58)</sup>

그러나 앞 표면에서 직접 배출되는 isoprene과는 달리 monoterpene은엽록소에서 생성되어 기공에 축적되었다가 배출되기 때문에 빛의 영향보다는 온도의 영향이 더 큰 것으로 생각된다.<sup>6,42)</sup>

Table 11. Rate constants  $k_{OH}$  and lifetimes at 298K and 760torr for selected organic compounds<sup>58)</sup>

Compounds	$10^{12}k$	
	( $\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Tropospheric lifetime <sup>a</sup>
Alkanes		
CH <sub>4</sub>	0.0063	1800days
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0.24	48days
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1.0	11days
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	2.3	4.6days
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	3.94	2.9days
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5.61	2.1days
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	7.15	1.6days
Alkenes		
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5.3	2.2days
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	18	15h
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	31	8.9h
cis-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56	5.0h
trans-2-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	64	4.3h
1-pentene	31	9.0h
1-hexene	37	7.5h
Biogenic		
Isoprene	100	2.8h
$\alpha$ -pinene	54	5.1h
$\beta$ -pinene	79	3.5h
Alkynes		
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0.78	15days
Aromatics		
Benzene	1.2	9.6days
Toluene	6	1.9days
o-Xylene	14	20h
m-Xylene	24	12h
p-Xylene	14	20h
Ethylbenzene	7.1	1.6days

Table 12는 monoterpene의 주·야간 농도 변동 폭을 파악하고자 주간시간대 (08 : 00~20 : 00)와 야간시간대(20 : 00~08 : 00)에 측정한 monoterpene의 농도를 구분해서 제시한 것이다.

Table 12. Comparison of monoterpene concentration between daytime and nighttime

	coniferous forest (daytime/nighttime)	broad leaved forest (daytime/nighttime)	
Summer	$\alpha$ -pinene	309/617	134/285
	$\beta$ -pinene	202/617	89/208
	d-limonene	61/73	21/25
	p-cymene	29/38	11/12
Fall	$\alpha$ -pinene	87/108	23/19
	$\beta$ -pinene	51/86	13/14
	d-limonene	21/26	4/4
	p-cymene	10/10	2/2
Winter	$\alpha$ -pinene	10/13	1/2
	$\beta$ -pinene	6/11	0/1
	d-limonene	2/3	0
	p-cymene	0	0

unit : pptv,

표에서 각 계절의 주간 농도를 기준으로 야간농도의 비를 계산해 보면, 여름에는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene이 각각 약 2배 정도로 주·야간의 농도차이가 많은 것으로 보였으나, d-limonene과 p-cymene은 두 지역의 산림지역에서 모두 대기 중의



농도가 가장 높은 여름에만 약 1.2~1.3배를 보였다. 가을과 겨울에는 침엽수림지역의 경우  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene이 약 1.2~1.7배로 비교적 높은 비를 나타냈으나, 활엽수림지역에서는 그 비가 대체로 1에 가깝게 나타났으며, 주·야간의 농도의 차이도 미미하였다. 이는 monoterpene이 비교적 많이 배출되는 침엽수림의 경우 공기 중 monoterpene 농도의 주·야간의 변화가 거의 뚜렷하지만, 활엽수의 경우에는 침엽수에 비해 농도 수준이 낮아 온도가 높은 여름을 제외하고 일평균 기온이 내려갈수록 주·야간의 배출농도가 비슷해지는데, 배출되는 monoterpene 농도가 빛의 세기 보다는 온도에 영향을 더 많이 받기 때문에 온도가 내려감으로 인해서 radical 반응이 주·야간의 농도에 거의 영향을 미치지 않았기 때문이라 생각된다.

### 3) 계절변화에 따른 농도변화

계절에 따라 산림 공기 중의 monoterpene 농도가 어떻게 변화하는지 알아보기 위하여 2006년 7월부터 12월까지 6개월간(여름, 가을, 겨울) 침엽수와 활엽수의 middle(지상 9m) 지점에서 측정된 공기 중 monoterpene 농도를 Fig. 23에 나타냈다. 그림을 보면, 7월에 침엽수림과 활엽수림에서 각각 740pptv와 233pptv, 8월에 581pptv와 329pptv로 여름인 7월과 8월에 가장 높은 농도를 나타냈다. 기온이 다소 떨어지는 9월부터 침엽수림과 활엽수림에서 농도가 각각 380pptv와 163pptv로 점차 낮아지고 겨울에는 monoterpene 물질이 거의 검출되지 않았다. 이처럼 7월과 8월에 산림 대기 중 농도가 다른 계절에 비해 월등히 높은 농도를 유지하고 있다. 다른 연구자들에 의하면 가장 많이 배출되어지는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene은 기온이 높아지는 늦봄이나 이른 여름부터 그 농도가 증가하기 시작하여 늦여름까지 높은 농도를 유지하는 것으로 밝혀져 있다.<sup>16,48)</sup> 이는 monoterpene은 잎 표면에서 생성되어 기공에 저장되었다가 배출되는 것이므로, 잎이 커지기 시작하고 그 큰 잎이 유지되는 동안에는 배출량이 증가하여 공기 중의 농도가 높게 나타나기 때문이다.<sup>16)</sup>

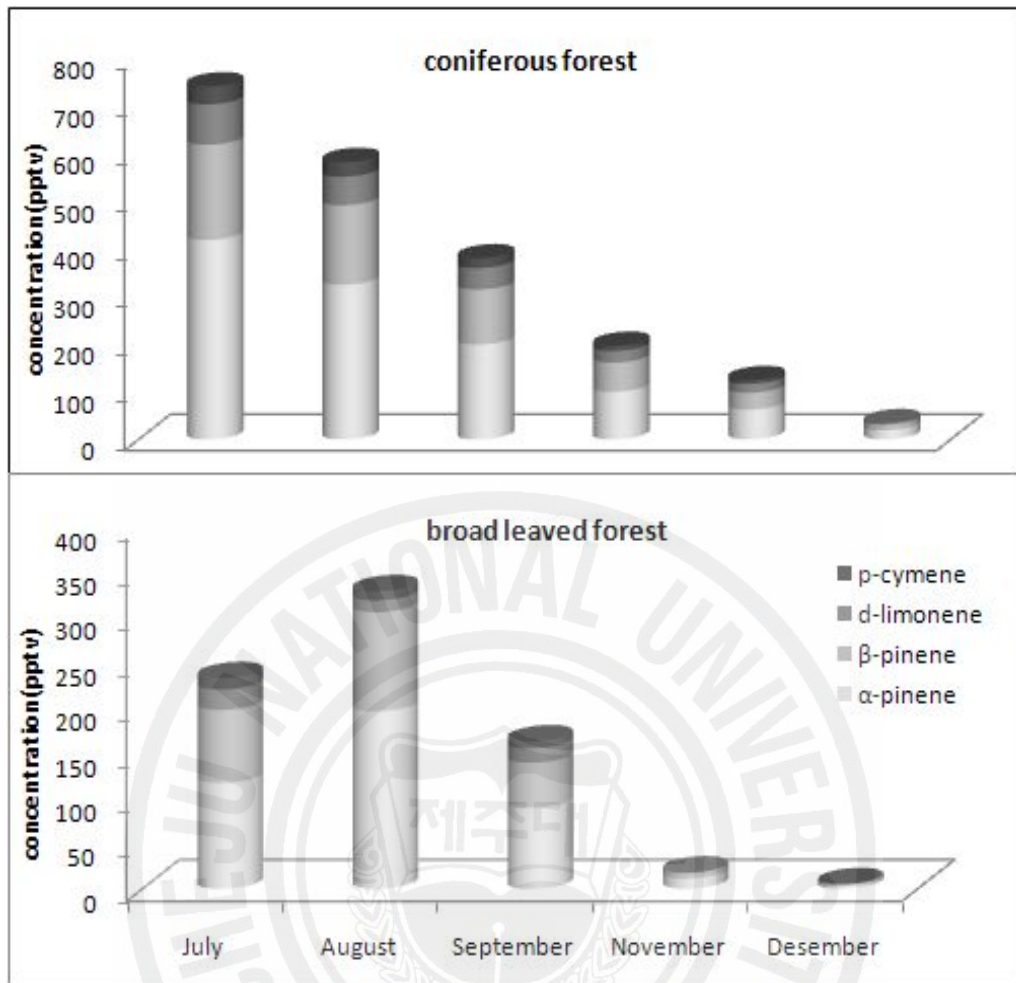


Fig. 23. Monthly variations of concentrations of monoterpene components.

여름과 가을, 그리고 겨울 사이에 공기 중에서 monoterpene의 농도변화가 심한 이유는 monoterpene 배출량의 변화가 크기 때문이다. monoterpene은 잎에서 생성되는데 낙엽 활엽수는 가을이 되면 서서히 잎에 단풍이 들고 떨어지기 시작하여 겨울에는 잎이 없기 때문에 잎에서 생성되는 monoterpene의 양이 줄어들고 공기 중의 농도도 감소하게 된다. 가을에 잎에 단풍이 들고 떨어지는 이유는 서서히 나무의 온도가 내려가다가 식생이 자라는데 필요한 최저온도인 5°C이하가 되면 나무가 영양분을 잎으로 공급하지 못하게 되고 이로 인해 식생에 필요한 영양분을 얻지 못하여 잎의 산도가 높아지고 엽록소가 파괴되어 잎이 단풍이 드는 것이다.

상록수목인 침엽수의 경우 기온이 떨어지면 잎이 지는 낙엽수와는 달리 잎이 두

꺼워 추운 겨울을 무사히 지낼 수 있고, 잎을 통한 수분의 증발을 최소화하여 잎을 떨어뜨릴 필요가 없기 때문에 잎에 단풍이 들지는 않지만, 낮은 기온과 수분의 증발로 인해 잎이 영양분을 받아드리지 못해 monoterpene을 생성할 수가 없는 것이다.<sup>59,60)</sup>

이와 같이 산림형태에 따라 monoterpene의 농도 감소폭이 다르긴 하지만 여름에 높은 농도를 나타내고 가을, 겨울이 될수록 낮은 농도를 보여이는 것은 수종에 관계없이 같은 패턴을 보임을 알 수 있다.

Figure 23에서 보면 계절에 따라 나타낸 monoterpene 구성 물질의 농도를 볼 수 있는데 침엽수림에서 여름인 7월과 8월에 각각  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene이 418pptv와 324pptv, 200pptv와 167pptv, 85pptv와 60pptv로 나타났고, 조금씩 줄어들어 가을인 10월에 100pptv, 61pptv, 25pptv로 나타났으며, 겨울인 12월에는 더 줄어들어 19pptv, 12pptv, 3pptv로 나타났다. 즉,  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene은 많이 배출되는 만큼 계절에 따른 감소 폭 또한 커서 이 두 물질이 계절에 따른 monoterpene 농도에 결정적인 인자로 작용하고 있음을 알 수 있었다.

앞에서 하루 중 산림 내 공기 중의 monoterpene 농도변화는 식물의 monoterpene 배출량(속도) 변화와는 반대로 나타나 농도가 높고, 낮에는 낮은 경향을 보이는 것을 이미 보았다.

공기 중에 농도를 주간과 야간으로 구분하여 계절에 따라 주·야간 비율이 어떤 변화를 보이는지 알아보기 위해 야간 농도에 대한 주간 농도의 비를 월별로 Fig. 24에 나타냈다. 그림에서 보면  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene은 대기 중 농도가 높은 7월, 8월에 주·야간 농도비가 비교적 낮고 9월로 되면서 그 비가 증가하여 1에 가까운 값을 나타내었다. 간혹 주간의 농도가 야간의 농도보다 높아 비율이 1보다 크게 나타나기도 하였다.

d-limonene과 p-cymene의 경우에는 주·야간 농도비가 9월 이전에는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene보다 높은 값을 보였다. d-limonene은 농도비가 10월 이후에는 낮은 값을 나타내기도 하였다. 이는 대기 중 농도가 너무 작아 아주 작은 차이에도 비율이 낮아지기 때문이다. p-cymene의 경우 동절기가 되면서 공기 중에서 검출이 되지 않았다.

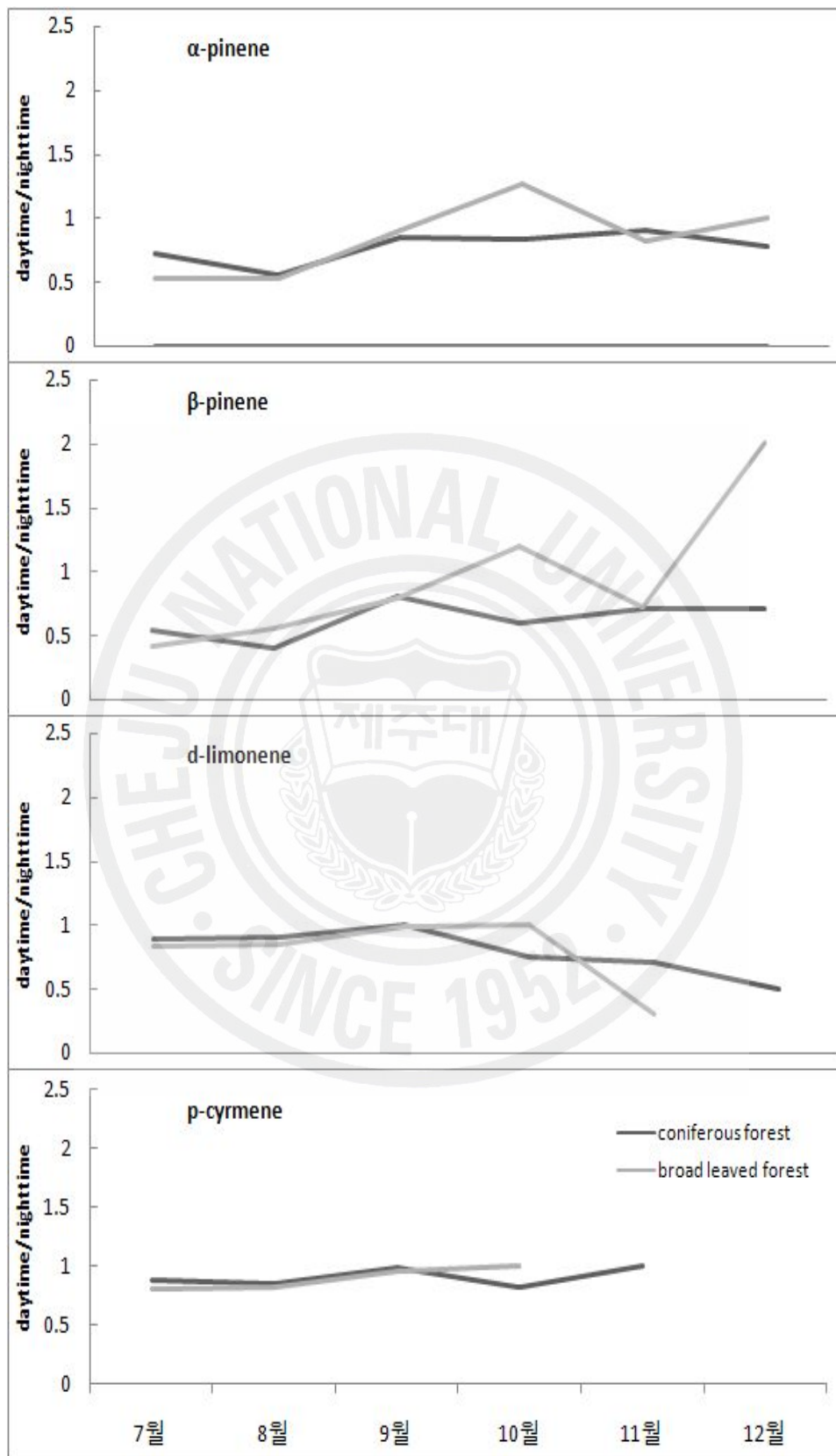


Fig. 24. Ratio of diurnal concentration to nocturnal concentration.

Hakola 등<sup>53)</sup>이 2000년 4월부터 2002년 4월까지 측정된 결과를 바탕으로  $\alpha$ -pinene의 lifetime을 월별로 계산한 결과를 Table 13에 나타냈다. 표에서 보면, OH radical의 농도가 7월에서 12월로 갈수록 점차 감소하여 12월에는 0.001로 거의 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 겨울에는 OH radical이 존재하지 않기 때문에 VOCs와 OH radical 반응은 겨울로 갈수록 크게 감소하여 radical 반응에 비교적 민감한  $\alpha$ -pinene의 OH radical에 대한 lifetime이 7월보다 12월에 50배 이상 더 길게 나타난 것을 볼 수 있다. 즉, OH radical 반응은 겨울동안 그 유효성이 거의 소멸한다는 의미이다. 그에 비해 오존과 nitrate radical의 영향은 OH radical의 monoterpene 소멸에 대한 영향에 비해 거의 계절에 따른 변화가 크지 않다. 따라서 여름에서 겨울로 계절이 변화함에 따라 OH radical 반응도가 떨어져 monoterpene 농도에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 보여진다.

Table 13. Calculated tropospheric lifetimes of monoterpenes with respect to hydroxyl radical, nitrate radical, and ozone reactions<sup>53)</sup>

	[OH] (ppt)	[NO <sub>3</sub> ] (ppt)	[O <sub>3</sub> ] (ppb)	lifetime (h) $\alpha$ -pinene OH	lifetime (min) $\alpha$ -pinene NO <sub>3</sub>	lifetime (h) $\alpha$ -pinene O <sub>3</sub>
July	0.058	2.506	36	3	36	4
August	0.035	1.715	28	6	53	5
September	0.029	1.547	30	7	58	5
October	0.006	2.938	26	31	30	6
November	0.002	1.416	18	95	63	11
December	0.001	1.176	21	186	78	9

이렇게 계절에 따라 변화하는 monoterpene 농도가 기상상태에 어떠한 영향을 받는지 알아보기 위하여 Table 14와 같이 월별 기온 및 습도와 일사량을 측정된 monoterpene 농도와 함께 나타내었다. Table 14를 보면, 기온, 일사량 그리고 상



대 습도 모두가 높은 여름철에 산림지역 공기 중 monoterpene 농도는 높고, 동절기에는 낮아짐을 알 수 있다. 활엽수를 보면, 여름철에 잎이 커져 엽록소 등 생장활동이 활발하여 배출량이 많아 산림 공기 중에서도 높은 농도를 나타내다가 9월부터 동절기로 가면서 급격하게 농도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 잎이 단풍이 들고 결국 낙엽이 지면서 monoterpene을 생산할 곳을 잃어버리기 때문이다. 그에 비해 침엽수림은 잎이 있기는 하지만 동절기로 가면서 온도가 낮아지면서 줄기에서 잎으로 영양분을 보내지 못하여 잎 표면에 피막을 형성하여 monoterpene 등의 물질이 거의 생성되지 않아 공기 중 monoterpene의 농도가 급격하게 줄어들어 거의 검출되지 않기 때문이다.<sup>59,60)</sup>

Table 14. Monthly variation of monoterpene concentration with meteorological condition

	temperature (°C)	insolation (MJ)	relative humidity(%)	monoterpene concentration(ppbv)	
				coniferous	broad leaved
July	25.6	17.5	73.5	740	233
August	27.9	18.9	67.7	581	329
September	21.7	13.1	67.7	324	158
October	19.9	14.0	61.3	196	47
November	14.8	7.7	58.3	130	19
December	9.0	5.4	60.6	34	5

그 결과, monoterpene의 배출원이 되는 잎이 가장 커지면서 생리활동이 가장 왕성한 시기인 여름철에 주변 공기 중의 monoterpene의 농도가 가장 높고 겨울에 가장 낮은 경향을 나타내고 있다. 물론, monoterpene의 배출도 기온 등의 기상상태에 영향을 받는다. Rinne 등<sup>51)</sup>에 따르면, 아마존에서의 monoterpene의 배

출은 빛에 영향을 받았다고 하였고, Moukhtar 등<sup>57)</sup>도 너도밤나무(beech)에서의 monoterpene 배출이 온도와 빛의 세기에 영향을 받는다고 하였다. 이와 같이 monoterpene을 배출하기 좋은 기상 조건 및 식물의 활발한 생리활동 때문에 여름에 monoterpene이 많이 배출되어지고, 그로 인해 주위 공기 중의 농도도 높게 나타남을 알 수 있다.



## V 결 론

제주지역의 식물에서 배출되는 monoterpene의 농도 수준과 변동 특성을 파악하기 위하여 2006년 7월부터 12월까지 침엽수림과 활엽수림에서 공기를 포집하여  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene, p-cymene을 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 산림 대기 중에는 다양한 monoterpene의 성분들이 존재함을 확인할 수 있었고, 이들 중  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, d-limonene, p-cymene을 선정하여 이들의 구성비를 조사한 결과,  $\alpha$ -pinene이 50~60%를 차지하였고, 다음으로  $\beta$ -pinene, d-limonene, p-cymene의 순으로 나타났다.
2. 선정된 monoterpene 물질들간의 상관성은 침엽수림이 활엽수림보다 높게 나타났다. 대기 내에서 높은 농도를 나타내는  $\alpha$ -pinene과  $\beta$ -pinene, 대기 내에서 낮은 농도를 나타내는 d-limonene과 p-cymene 간에는 높은 상관성을 보이지만, 높은 농도를 나타내는 물질과 낮은 농도를 보이는 물질간의 상관성은 낮게 나타났다.
3. 지표 특성에 따른 공기 중 monoterpene의 농도 분포를 보면 산림지역 중에서도 침엽수림에서의 농도가 활엽수림지역에 비해 2배 이상 높은 것으로 나타났다. 그리고 전원지역인 제주대학교와 제주도 도심지역에서는 농도가 아주 낮거나 검출되지 않았다.
4. 지상높이에 따른 monoterpene의 농도를 측정한 결과 canopy 바깥에서 가장 낮은 값이 나타났고, 잎이 분포하고 있는 높이에서 가장 높은 농도가 나타났다.
5. 하루 동안의 monoterpene 농도변동을 살펴본 결과, 산림의 종류에 관계없이

온도가 높고 햇볕이 쬐는 주간(8~16시) 동안에는 낮은 농도를 나타내고, 야간과 새벽시간에 높은 농도를 나타냈다.

6. 계절에 따른 산림 대기 중 monoterpene의 농도 변동을 보면 하절기에 가장 높고 기온이 떨어지는 동절기로 가면서 농도가 점차 감소됨을 알 수 있었다.



## VI 참고문헌

1. 김조천, “국내의 휘발성유기화합물(VOC) 현황 및 관리기술,” 한국대기환경학회지, **22**(6), 743~757(2006).
2. 김득수, 양고수, 박비오, “전주공단지역의 주요 VOCs 배출농도 측정 및 배출원별 특성 분석,” 한국환경과학회지, **16**(3), 299~310(2007).
3. Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M.O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., Vasconcellos, P.D.C., Oliva, T. Tavares, T. and Artaxo, P., “Atmospheric volatile organic compounds(VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia,” *Atmospheric Environment*, **34**, 4063~4072(2000).
4. 김조천, 홍지형, 강창희, 선우영, 김기준, 임준호, “침엽수로부터 발생하는 방향성 테르펜의 배출속도 비교,” 한국대기환경학회지, **20**(2), 175~183(2004).
5. 김조천, 임준호, 홍지형, 전의찬, 주명칠, 조규탁, “계절별 소나무로부터 배출되는 자연 VOC(NVOC)배출특성에 관한 연구,” 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 93~94(2003).
6. Harley, P.C. and Monson, R.K., “Ecological and evolutionary aspects of isoprene emission from plants, *Oecologia*, **118**, 109~123(1999).
7. Harrison, D., Hunter, M.C., Lewis, A.C., Seakins, P.W., Bonsang, B., Gros, V., Kanakidou, M., Touaty, M., Kavouras, I., Mihalopoulos, N., Stephanou, X., Alves, C., Nunes, T. and Pio, C., “Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a greed fir forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations,” *Atmospheric Environment*. **35**, 4699~4711(2001).
8. 김현실, 남현애, 황병호, “주요 침엽수 정유 및 테르페노이드 화합물의 항진균 효과,” 한국목재공학회 학술대회지, 한국목재공학회, 60~61(1994).
9. 나기정 강하영, 오중환, 최인규 윤영원, 정의배, “침엽수종으로부터 분리된 정



- 유의 스트레스 완화효과,” 한국실험동물학회지, **14**(1), 93~96(1998).
10. 나기정, 강하영, 윤신근, 정의배, “침엽수 정유의 생물학적 효능,” 한국실험동물학회지, **15**(1), 78~81(1999).
  11. 김기준, 김조천, 임준호, “산림 대기중 인위적 VOCs와 자연적 VOCs의 농도 비교 연구,” 한국환경분석학회지, **8**(3), 132~136(2005).
  12. Guenther, A., Hewitt, C.N., Erickson, D., Fall, R., Genron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W.A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P., "A global model of natural volatile organic compound emissions," *Journal of Geophysical Research*, **100**, 8873~8892(1995).
  13. Dimitriadis, B., " The role of natural organics in photochemical air pollution," *Journal of Air Pollution and Control Association*, **31**, 229~235(1981).
  14. Guenther, A., Zimmerman, P. and Wildermuth, M., "Natural volatile organic compound emission rate estimates for U.S," *woodland landscapes*, **28**(6), 1197~1210(1994).
  15. Cooke, K.M., Hassoun, S., Saunders, S.M. and Pilling, M.J., "Identification and quantification of volatile organic compounds found in a eucalyptus forest during FIELDVOC'94 in portugal," *Chemosphere-Global change science*, **3**, 249~257(2001).
  16. Hakola, H., Laurila, T., Rinne, J. and Puhto, K., "The ambient concentrations of biogenic hydrocarbons at a northern european, boreal site," *Atmospheric Environment*. **34**, 4971~4982(2000).
  17. 이영재, 신대윤, 이학성, 강병욱, 한종수, “광주지역 여름철 대기 중 주야간 VOC 농도 특성,” 한국대기환경학회지, **17**(2), 169~177(2001).
  18. 백성욱, 김미현, 김수현, 박상곤, “국내 대기 중 독성 휘발성 유기화합물의 오염특성(I),” 한국환경독성학회지, **17**(2), 95~107(2002).
  19. 지동영, 김소영, 한진석, “소나무와 잣나무에서 배출되는 주요 테르펜의 배출 특성에 관한 비교 연구,” 한국대기환경학회지, **18**(6), 515~525(2002).

20. 산림청, 임업통계자료, pp.30~79(2006)
21. 김기준, 김조천, 선우영, 임용재, 김지용, 홍지형, “침엽수(잣나무)로부터 배출되는 봄철 자연VOC(NVOC) 배출속도와 모노테르펜 구성에 관한 연구,” 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 266~267(2004).
22. 김소영, “국내 주요 수목의 생물학적 VOCs 배출특성 및 대기환경에 미치는 영향 고찰”, 학위논문, 건국대학교(2005).
23. 김유정, 김광진, 마영일, 김조천, 선우영, “대구지역 수목림의 BVOC 배출량이 오존에 미치는 영향에 관한 모델링 연구,” 한국대기환경학회 춘계학술대회 논문집, 한국대기환경학회, 261~262(2006).
24. 한국대기보전학회 측정분석분과위원회, 대기환경과 휘발성유기화합물질, 한국대기보전학회(1998).
25. 백성욱, 김기현, “영국 대기환경관리의 최근 동향,” 한국대기보전학회지, **14**(3), 251~260(1998).
26. 환경부, <http://www.me.go.kr>
27. 미국 EPA, <http://www.epa.한국>
28. Singh, K., Kothari, S.K., Chauhan, H.S. and Ram, P., "Harvesting schedule and nitrogen requirement of Japanese mint (*Mentha arvensis*)," *International Journal of Tropical Agriculture*, **10**(4), 261~268(1992).
29. John, H.S. and Spyros, N.P, "Atmospheric chemistry and physics," A wiley-interscience publication, 140~313(2006).
30. 임용재, “국내 주요 낙엽수에서 발생하는 이소프렌 배출속도 비교에 관한 연구,” 건국대학교 석사학위논문(2005)
31. 서정민, 박정호, “대기오염개론,” 두양사, pp.219~245(2006).
32. Richard, G.D., Michael, E.J., Sandra, M.S. and Michael, J.P., "Photochemical ozone creation potential for organic compounds in northwest europe calculated with a master chemical mechanism," *Atmospheric Environment*. **32**, 2429~2441(1998).
33. 백성욱, “환경 대기 중 휘발성 유기화합물의 포집과 분석방법,” 한국대기보전학회지, **12**(1), 1~13(1996).

34. 허귀석, "환경 대기 중 VOC의 포집과 분석, 한국대기 보전학회 측정분석분과 (1997)
35. Fabri, A., Crescentini, G., Mangani, F., Mastrogiacono, A.R. and Bruner, F., "Advances in the determination of volatile organic solvent and other pollutants," *Chromatographia*, **23**, 856~860(1987).
36. Allison, S., Chao, L., Yan, H. and Chameides, W.L., "Past and present-day biogenic volatile organic compounds emissions in east asia," *Atmospheric environment*, **36**, 4895~4905(2002).
37. Lerdau. M. and Keller. M., "Controls on isoprene emission from trees in a subtropical dry forest," *Plant, Cell and environment*, **20**, 569~578(1997).
38. 양재경, 강병국, 김태홍, 홍성철, 서원택 최명석, "침엽수 잎으로부터 효율적인 정유 추출법 탐색 및 정유성분 분석," 한국생물공학회지, **17**(4), 357~364(2002).
39. 국립환경연구원, "오존 및 스모그 오염개선기술 대기 inventory 작성과 배출 계수 개발 및 오염배출량 산정연구," 환경부(2005).
40. Lerdau. M., Guenther, A. and Monson, R., "Plant production and emission of volatile organic compounds" *Bioscience*, **47**(6), 373~383(1997).
41. 김대준, "제주지역 대기중 오존 농도의 시공간적 분포 특성," 제주대학교 석사학위논문(2003).
42. Tarvainen, V., Hakola, H., Hellén, H., Bäck, J., Hari, P., and Kulmala, M., "Temperature and light dependence of the VOC emissions of scots pine," *Atmospheric chemistry and physics*, **5**, 989~998(2005).
43. Niinemets, Ü., Loreto, F., and Reichstein, M., "Physiological and physicochemical controls on foliar volatile organic compound emissions," *Trends in plant science*, **9**(4), 180~186(2004).
44. Peñuelas, J., and Llusà, J., "BVOCs: plant defense against climate warming?," *Trends in plant science*, **8**(3), 105~109(2003).
45. Hsieh, C.C., Chang, K.H. and Wang, L.T., "Ambient concentrations of biogenic volatile organic compounds in southern taiwan," *Chemosphere*,

- 39(5), 731~744(1999).
46. Kulmala, M., Suni, T., Lehtinen, K.E.J., Dal, M.M., Boy, M., Reissell, A., Rannik, U., Aalto, P., Keronen, P., Hakola, H., Back, J., Hoffmann, T., Vesala, T., and Hari, P., "A new feedback mechanism linking forests, aerosols, and climate," *Atmospheric chemistry and physics*, **4**, 557~562(2004).
  47. Pio, C.A. and Valente, A.A., "Atmospheric fluxes and concentrations of monoterpenes in resin-tapped pine forest," *Atmospheric environment*, **32**(4), 683~691(1998).
  48. Holzke, C., Hoffmann, T., Jaeger, L. and Zimmer, R.K., "Diurnal and seasonal variation of monoterpene and sesquiterpene emissions from scots pine(*pinus sylvestris* L.)," *Atmospheric Environment*, **40**(17), 3174~3185(2006).
  49. Kim, J.C., and Kim, K.H., "Seasonal variations of monoterpene concentrations in a pine forest in florida, USA," *Journal of Korean Society for Atmospheric Environment*, **18**(E3), 175~180(2002)
  50. Kim, J.C "Factors controlling natural VOC emissions in a southeastern US pine forest," *Atmospheric Environment*, **35**(19), 3279~3292(2001).
  51. Rinne, H.J.I., Guenther, A.B., Greenberg, J.P. and Harley, P.C., "Isoprene and monoterpene fluxes measured above amazonian rainforest and their dependence on light and temperature," *Atmospheric Environment*. **36**, 2421~2426(2002).
  52. 박현주, 김조천, 박병대, 박강남, "건조목재의 모노테르펜 배출특성에 관한 연구," 한국대기환경학회지, **22**(1), 145~151(2006).
  53. Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellen, H. and Keronen, P., "Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest," *Atmospheric Environment*. **37**(12), 1623~1634(2003),.
  54. Bai, J., Baker, B., Liang, B., Greenberg, J. and Guenther, A., "Isoprene and monoterpene emissions from an inner mongolia grassland," *Atmospheric*

*Environment*, **40**, 5753~5758(2006).

55. 박지혜, 서영교, 백성옥, “대도시 및 주변 교외지역의 대기휘발성 유기화합물 농도 비교에 관한 연구,” 한국대기환경학회지, **22**(6), 767~778(2006).
56. Rinne, J., Hakola, H., Laurila, T. and Rannik, Ü., “Canopy scale monoterpene emissions of *Pinus sylvestris* dominated forests,” *Atmospheric Environment*, **34**, 1099~1107(2000).
57. Moukhtar, S., Bessagnet, B., Rouil, L. and Simon, V., “Monoterpene emissions from beech(*fagus sylvatica*) in a french forest and impact on secondary pollutants formation at regional scale,” *Atmospheric Environment*, **39**, 3535~3547(2005).
58. Yang, K.L., Ting, C.C., Wang, J.L., Wingenter, W.O. and Chan, C.C., “Diurnal and seasonal cycles of ozone precursors observed from continuous measurement at an urban site in Taiwan,” *Atmospheric Environment*, **39**, 3221~3230(2005).
59. 권성환, “식물의 세계,” 아카데미서적, 서울(2001).
60. 손윤석, 김조천, 김기준, 임용재, 선우영, 홍지형, “갈참나무로부터 발생하는 이소프렌의 배출속도 비교 연구,” 한국대기환경학회지, **22**(6), 791~798(2006).



## 감사의 글

저에게 있어 지난 2년이란 시간은 많은 생각을 하게 해주었고, 많은 경험을 하게 해준 소중한 시간이었습니다. 아마 이런 시간들이 다시 오지 않을 것이기에 그렇고, 더 잘하지 못했음이 아쉽습니다. 이 곳에서의 소중한 경험들이 쌓여 사회로 나가는 저를 한단계 발전시키게 되었습니다. 지난 시간동안 저를 많이 아껴주시고 챙겨주셨던 많은 분들이 없었다면 이 소중한 결실을 맺지 못했을 것이라 생각합니다.

우선, 지난 시간동안 바쁘신 와중에도 부족한 저에게 많은 가르침과 애정으로 꾸짖어 주시고, 지도해주신 이기호 교수님 진심으로 깊이 감사합니다. 아마 교수님이 아니셨다면 저의 이 소중한 결실을 맺지 못했으리라 생각합니다. 논문 심사에서 긴장한 저에게 긴장하지 말라며 다독여 주시고 세밀한 검토와 충고를 해주신 허철구 교수님, 감상규 교수님께 진심으로 감사드리며, 많은 가르침과 조언을 해주신 허목교수님, 이용두 교수님, 그리고 멀리 미국에 계신 조은일 교수님께 진심으로 감사의 말씀을 드립니다.

시료채취와 장소지정 등 제가 실험하는데 많은 도움을 주신 조인숙 선생님, 오상실 선생님, 송영철 선생님, 김태현 선생님, 경필오빠를 비롯한 제주 보건환경연구원 대기보전과 여러분들께 감사드리며, 제가 논문을 쓰는데 많은 관심을 가져주시고 조언을 해주신 김형철 선배님께 감사의 말씀을 드립니다. 이 논문이 완성되기까지 마음써주시고 관심가져 주신 박용이 교수님, 이준호 선생님, 현훈철 선생님, 김대준 선생님, 오태권 선생님, 송승혁 선배님, 김길성 선생님, 강진영 선생님, 강경호 선생님, 강기봉 선생님께도 감사드립니다.

이 소중한 결실을 위해 많은 걱정과 조언을 해주신 김수미 선배님, 처음이라 잘 하지 못했던 때에 옆에서 많이 신경써주고 하나하나 세세하게 가르쳐 주신 송정화 선생님, 학교로 다시 돌아와 나의 소중한 결실을 위해 이것저것 걱정도 많이 해주고 조언도 아끼지 않았던 김경연 선생님께도 감사드립니다. 실험실에서 나에게 많은 도움을 받기보다 많은 도움과 관심을 주고, 힘든 실험이었는데도 불구하고 묵묵히 따라주고 같이 함께 했던 우리 영준오빠, 형준오빠, 기호오빠, 희승이(보고싶다..어여돌아와~>口<), 정언이, 은석이, 수희, 성미, 용주, 우창이, 내가 지쳐 힘들 때 나에게 웃음을 주고 힘을 주었던 우리 일봉오빠, 상민오빠(아기 넘 이쁘~), 지향이, 멀리 있어 보고 싶은 우리 은정이(화이팅!), 너무 바빠 자주 볼 수 없는 미영언니와 명선오빠, 그 외 우리 대기 실험실 식구들 다들 너무 감사합니다.

나와 같이 소중한 결실을 맺는 봉권오빠, 형건오빠, 이번에 같이 함께 하지 못해서 마음 한구석을 허전하게 만드는 우리 선영이(힘내라!난 그대편~), 같이 수업받으며 좋은 추억을 쌓았던 동명오빠, 시범오빠, 경봉오빠, 수미언니, 세미언니 좋은 일만 가득하고 행복하시길 바랍니다. 그리고 옆에서 예민해진 나를 웃고 힘내게 만들어줬던 우리 연실이, 영희, 은영이, 은수, 진영이, 지영이, 효정이, 지혜(처음 지혜라 부른다..), 멀리 있는 미정이, 소영언니, 혜진이, 수민, 진주, 논문 쓰느라 고생한 수연이, 항상 파이팅하고 행복만땅하길 바랍니다. 마지막으로, 옆에서 항상 힘낼 수 있게 묵묵히 버텨주시고 되어주신 부모님, 군대 갔다와서 내년에 학교로 들어갈 우리 동생 은상이, 이 소중한 결실을 바칩니다. 사랑합니다.

이제 새로운 시작을 향해서..

이 혜 영